ORGANISCHE URANVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

VORGELEGT VON

PAUL PRAETORIUS

AUS BRESLAU.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1909.

Referent: Prof. Dr. **Vorländer.**

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einwirkung von:

a) Phenyl- und Äthylmagnesiumbromid, . . 1
b) Benzoylchlorid, ... 6
c) Acetylen
auf Uransalze. 7

II. Verbindungen von Uransalzen mit Ketonen.

A. Einleitung 8
B. Experimenteller Teil 27

Verbindungen mit:

a) Dianisalaceton 27
b) Dianisalcyklopentanon 53
c) Dibenzalaceton 54
d) Dibenzaladipinketon 61
e) Dicinnamylidenaceton 62
f) Anisalbenzalaceton 63
g) Monoanisalaceton 64
h) Monobenzalaceton 64
i) Anisalacetophenon 64
k) Piperonalacetophenon 68
l) Piperonalaceton 69
m) Benzalacetophenon 69
n) Benzophenon 73
o) Acetophenon 75
p) Aceton 77
q) Dimethylpyron 78
r) Alkohol 82
s) Äther 83

Seite

III. Einwirkung des Sonnenlichtes auf:

a) Ameisensäure 84
b) Dibenzalaceton 87
c) Benzalacetophenon 93
d) Dibenzaladipinketon 93
e) Dibenzalaceton-4-bromid, bei Gegenwart von Uransalzen 94

IV. Salze des Uranyls mit organischen Säuren 95

I. Einwirkung von Alkylmagnesiumbromid, von Benzoylchlorid, sowie von Acetylen auf Uransalze.

Die üblichen, an das Schema von Mendelejeff angelehnten Anordnungen der Elemente zu einem periodischen System haben einen gemeinsamen Mangel: Eine wichtige Eigenschaft der Elemente, nämlich ihre Fähigkeit, mit Alkoholradikalen beständige Verbindungen einzugehen, kommt in ihnen nur unklar zum Ausdruck. Mendelejeff selbst suchte nach solchen Beziehungen und glaubte sie durch Unterscheidung der paaren und unpaaren Horizontalreihen seines Systems gefunden zu haben;[1]) diese Unterscheidung hat sich aber auf die Dauer nicht durchführen lassen.[2])

Deutlicher kommt dagegen diese Beziehung in der Wernerschen,[3]) der Periodivität der Atomvolumina rechnungtragenden Anordnung zum Ausdruck. Von allen den Elementen, die zwischen den mit Calcium einerseits und Beryllium andrerseits beginnenden Vertikalreihen liegen, sind eigentliche metallorganische Verbindungen nicht bekannt. Allerdings sind in der Literatur recht spärliche Angaben über vergebliche, mit diesen Elementen angestellte Versuche[4])

1) Grundlagen d. Chemie 1891, S. 689.

2) Zeltner. J. pr. Ch. II. 77, S. 393.

3) A. Werner. Neuere Anschauungen a. d. Gebiete der anorg. Ch., 2. Aufl., S. 7.

4) Wolfram. Riche, J. pr. Ch. 69, S. 11 (1856). J. B. 9, S. 373; Riche, An. Chim. Phys. (3) 50, S. 5; Cahours, A. 122. S. 70; Smith und Barnet, Cb. 1899 II, S. 1055; Eisen, Chrom, Mangan, Frankland, A. 85, S. 364; Silber, Gold, Platin; Bucton, A. 169, S. 125; Silber, Eisen, Kupfer, Carius und Wanklin, A. 120, S. 96; Titan; Cahours, A. 122, S. 64; Zirkon, Hinsberg, A. 239, S. 254.

zu finden. Über das Uran speziell habe ich keine Angaben finden können, und so erschien es nicht aussichtslos, Versuche in dieser Richtung anzustellen, umsomehr, da in neuerer Zeit in den Grignardschen Halogenmagnesiumalkylen ein wertvolles Hülfsmittel zur Bestellung solcher Organometalle gefunden ist,[1]) die vordem nur umständlich und in geringer Ausbeute erhalten werden konnten.

Die Versuche wurden speziell in der Hoffnung angestellt, Produkte verschiedener Radioaktivität isolieren zu können. A. K. Hofmann und Wölfl[2]) ist dieses beim Blei durch die Anwendung der Grignardschen Reaktion geglückt.

Ich liess Phenylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumbromid auf wasserfreies Urantetrachlorid und Uranylchlorid einwirken. Die Versuche haben jedoch den gewünschten Erfolg nicht gehabt.

Darstellung von wasserfreiem Urantetrachlorid und Uranylchlorid. UCl_4 und UO_2Cl_2.

Die Darstellung des wasserfreien Urantetrachlorids durch Erhitzen von Uranoxyd und Kohle im Chlorstrom, nach den Angaben von Péligot[3]) und Roscoe,[4]) bietet keine besonderen Schwierigkeiten.

Ungleich schwieriger gestaltete sich die Darstellung des Uranylchlorids, bei der ich im wesentlichen nach Regelsbergers[5]) Vorschrift verfuhr.

Uranyloxalat oder Oxyd wurde im schwer schmelzbaren Glasrohr auf dem Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzt und durch Überleiten von Wasserstoff zu Uranoxydul

1) Pfeiffer, B. 37, S. 329 u. 1125; Dilthey, B. 37, S. 1139; B. 38, Seite 4132.

2) B. 40, S. 2425.

3) A. 43, S. 259.

4) B. 7, S. 1133.

5) A. 227, S. 124.

reduziert. Der Wasserstoff wurde darauf durch Kohlensäure und diese durch Chlor verdrängt. Unter Erglühen und Zusammenschmelzen der Masse trat dann gewöhnlich die durch Addition vor sich gehende Bildung des Uranchlorids ein. Hauptvorschrift für das Gelingen der Operation ist absolute Trockenheit und möglichste Luftfreiheit der verwendeten Gase.

Es erwies sich als zweckmässig, das Uranoxydul vor dem Zutreten der Kohlensäure im Wasserstoffstrom erkalten zu lassen, da beide Gase in der Hitze bei Gegenwart von Uranoxydul offenbar aufeinander einwirken. Ich machte nämlich die Beobachtung, dass sich das braune Uranoxydul in dem Augenblick, in dem es mit dem Kohlendioxyd in Berührung kam, schwarz färbte, wobei es vermutlich in Uranpentoxyd, U_2O_5, überging. Gleichzeitig beschlug der kälteste Teil des Verbrennungsrohres mit Wasser, welches sich aber nach kurzer Zeit wieder verflüchtigte. Liess ich jetzt dem Kohlendioxyd wieder — immer bei eben beginnender Rotglut — Wasserstoff folgen, so trat abermals der Wasserbeschlag auf, um nach kurzer Zeit wieder zu verschwinden. Und so bei jedesmaligem Umschalten, bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohlensäure und Wasserstoff. Beim Überleiten eines Wasserstoff-Kohlensäuregemisches resultierte ein bleibender Beschlag, der sich allmählich zu Tröpfchen zusammenzog. Als ich die gleichen Versuche bei Abwesenheit von Uranoxyd ausführte, konnte ich niemals eine Wasserbildung wahrnehmen. Das Wasser konnte also nicht von etwaigen Feuchtigkeitsspuren oder dem geringen Luftgehalt der Gase herstammen, sondern musste aus einer durch das Uranoxyd vermittelten Einwirkung beider Gase aufeinander entstanden sein, etwa nach den Gleichungen:

$$CO_2 + 2\,UO_2 = CO + U_2O_5$$
$$U_2O_5 + H_2 = 2\,UO_2 + H_2O$$

Trotz aller Sorgfalt ist es mir nicht mit Sicherheit gelungen, ein reines, völlig wasserlösliches Präparat zu erhalten, vielmehr schloss das im Augenblick seiner Bildung meist

zusammenschmelzende Chlorid gewöhnlich Uranoxyd ein und schützte es vor der Einwirkung des Chlors. Durch Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur gelang es mir in zwei Fällen, das Zusammenschmelzen zu verhindern. Das auf diese Weise gewonnene Uranylchlorid war ein lockeres, hellgelbes Pulver und enthielt keine wasserunlöslichen Bestandteile mehr.

Uranyloxalat als Ausgangsmaterial gab beim Überleiten von Chlor stets zuerst ein dunkles, flüchtiges Sublimat, welches sich in Wasser mit grüner Farbe unter Zischen auflöste. Es hatte sich unter dem Einfluss der bei der Oxalsäurezersetzung entstandenen geringen Menge freien Kohlenstoffs etwas Urantetrachlorid gebildet.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumbromid auf Uranylchlorid und Urantetrachlorid.

Da beide wasserfreien Uransalze in abs. Äther nur äusserst schwer löslich sind, wurden zu den folgenden Versuchen ätherische Suspensionen der unter Feuchtigkeitsabschluss möglichst fein zerriebenen Salze angewendet.

5 Versuche mit folgenden Mengenverhältnissen stellte ich an:

				Mol-Verhältnisse.
1.	2,4 g UO_2Cl_2;	— 0,34 g Mg;	2,2 g C_6H_5Br;	— (1 : 2)
2.	2,2 g UO_2Cl_2;	— 0,62 g Mg;	4 g C_6H_5Br;	— (1 : 4)
3.	3,1 g UCl_4;	— 0,81 g Mg;	5,1 g C_6H_5Br;	— (1 : 4)
4.	2,3 g UCl_4;	— 1,2 g Mg;	7,6 g C_6H_5Br;	— (1 : 8)
5.	2 g UCl_4;	— 1 g Mg;	4,7 g C_2H_5Br;	— (1 : 8)

1. Die ätherische Lösung des aus den angegebenen Mengen der Componenten gebildeten Phenylmagnesiumbromids vereinigte ich mit der Suspension des Uranylchlorids in ca. 75 ccm Äther. Eine Reaktion fand beim Vermischen nicht statt, ebensowenig bei dem darauffolgenden sechs-

stündigen Erwärmen auf dem Wasserbad. Das Uranylchlorid hatte seine Farbe etwas verdunkelt; sein Volumen hatte etwas zugenommen. Darauf wurde der Kolbeninhalt in verdünnte, mit Eisstücken gekühlte Salzsäure gegossen, und die ätherische von der wässrigen Schicht getrennt. Der wässrige Auszug enthielt die grösste Menge des angewandten Urans als hydratisches Chlorid, während die ätherische Lösung nach dem Abdunsten und abermaligem Ausziehen mit Wasser nur einen geringen, schmierigen Rückstand, frei von Uran, hinterliess. Eine metallorganische Verbindung war demnach nicht entstanden.

2. Die Mischung wurde 3 Tage lang am Rückflusskühler gekocht, ohne dass sich eine deutliche Reaktion wahrnehmen liess. Die Aufarbeitung ergab dasselbe Resultat, wie bei 1.

3. Die Anwendung von Uranochlorid führte zu keinem besseren Ergebnis. Das nach 6stündigem Kochen kaum veränderte Reaktionsgemisch lieferte auch hier einen uranfreien Rückstand.

4. Die nach 3tägigem Kochen schwärzlich gewordene Suspension wurde im Exsiccator verdunstet; es hinterblieb eine missfarbige, schmierige Masse, aus der auch nach wochenlangem Stehen keine kristallinischen Bestandteile entstanden. Ihre Zerlegung mit wässriger Salzsäure lieferte das gleiche negative Ergebnis wie die vorigen Versuche.

5. Einen letzten Versuch machte ich mit Urantetrachlorid und dem leichter reagierenden Äthylmagnesiumbromid. Die Mischung in 200 ccm Äther begann bereits in der Kälte zu reagieren; aus der Flüssigkeit stiegen Gasblasen auf und es verbreitete sich der Geruch nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, während sich das Uransalz mit einer schwarzen, schmierigen Masse umhüllte. Aus der Lösung schieden sich am Rande glänzende Kristalle von Äthylmagnesiumbromid ab, vollständig uranfrei, wie überhaupt fasst kein Uran vom Äther aufgenommen war. Der schmierige Rückstand löste sich fast völlig in Alkohol; beim Verdunsten schieden sich

graue Krusten von Magnesiumverbindungen ab. — Ein anderer Teil wurde nach dem Abpressen auf Ton mit Wasser zersetzt. Es bildeten sich, am Geruch kenntlich, ungesättigte Kohlenwasserstoffe; die Lösung enthielt Urantetrachlorid, während Kohle und etwas Uranoxydul zurückblieben. Metallisches Uran konnte ich nicht nachweisen. — Eine dritte Probe wurde im Reagenzglas trocken destilliert. Im oberen Teile des Rohres kondensierte sich ein öliges Produkt, welches sich aber nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure als uranfrei erwies.

Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass in dem schwarzen, noch viel unverändertes Chlorid enthaltendem Reaktionsprodukt, tatsächlich eine metallorganische Verbindung des Urans enthalten ist. Sie wäre dann aber weder unzersetzt flüchtig noch gegen Wasser beständig, sodass ihre Isolierung nach den üblichen Methoden nicht möglich ist.

Kondensationsversuch mit Urantetrachlorid an Stelle von Aluminiumchlorid.

Ich versuchte, wasserfreies Urantetrachlorid zu einer Ketonsynthese nach Friedel-Crafts zu verwenden. Ein positives Ergebnis würde auf die intermediäre Bildung eines Additionsproduktes schliessen lassen.

Zu einer Lösung von 4 g Benzol und 1 g Benzoylchlorid in 12 ccm Schwefelkohlenstoff setzte ich 4 g gepulvertes Urantetrachlorid und erwärmte das Gemisch einen Tag lang im Wasserbad. Es entwichen nur sehr geringe Mengen von Chlorwasserstoff, und das Salz überzog sich mit einer dünnen, schwarzen Schicht. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde in der üblichen Weise mit eisgekühlter Salzsäure versetzt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten hinterblieb ein geringer, halbfester Rückstand, der durch

Impfen mit Benzophenon nicht zum kristallisieren gebracht werden konnte. Ebensowenig konnte ich durch Schütteln mit Essigsäure und Phenylhydrazin ein Hydrazon abscheiden. — Eine Kondensation hatte demnach nicht stattgefunden.

Einwirkung von Acetylen auf Uransalzlösungen.

Da etliche Elemente, die eigentliche, metallorganische Verbindungen nicht bilden, sich mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen vom Typ — C ≡ CH zu beständigen, salzartigen Produkten vereinigen können, so behandelte ich Urano- und Uranylsalze in verschiedenen Lösungsmitteln mit Acetylen. Es kamen zur Anwendung wässrige Lösungen von Uranylnitrat, Uranylchlorid, Uranylacetat, Uranylnitrat und basischem Ammoniumtartrat, Uranylnitrat und Ammoniumbikarbonat, Uranochlorid und Natriumacetat, Uranochlorid und Ammoniumbikarbonat, sowie Alkohol-, Äther- und Acetonlösungen von Uranylchlorid und Uranylnitrat.

In keinem Falle liess sich die Bildung eines Niederschlages oder eine Veränderung der Lösungen beobachten.

II. Verbindungen von Uransalzen mit Ketonen.

Einleitung.

Das Uran verbindet sich also weder im vier- noch sechwertigem Zustande mit Alkylen; es vermag nicht substituierend in organische Verbindungen einzutreten. Dagegen besitzen die Salze des Urans in hervorragendem Maße die Fähigkeit, an organische Verbindungen unter Bildung oft recht beständiger Anlagerungsprodukte addierend heranzutreten.

Solcher Additionsprodukte sind, von reinen Doppelsalzen abgesehen, nur sehr wenige bisher beschrieben.[1]) Insbesondere Verbindungen von Uranylsalzen mit Ketonen sind überhaupt noch nicht bekannt. — Auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer habe ich das Verhalten von Uransalzen gegen ungesättigte und gesättigte Ketone unter-

1) a) Additionsprodukte. Regelsberger. A. 227, S. 124; 1 Uranylchlorid — 2 Äther . UO_2Cl_2 . $2C_4H_{10}O$; 1 Uranylchlorid 2 Äther . 2 Ammoniak, UO_2Cl_2 . $2\,C_4H_{10}O$. $2\,NH_3$; Renz, Z. f. anorg. Chem. 36, 116; 1 Uranochlorid. — 1 Chinolin. UCl_4 . C_9H_6N.

b) Verbindungen vom Ammoniumdoppelsalztyp. Rimbach, B. 37, S. 461; 1 Uranylchlorid — 2 Trimethylammoniumchlorid. UO_2Cl_2 . $2(CH_3)_3N$. HCl; 1 Uranylchlorid — 2 Tetramethylammoniumchlorid. UO_2Cl_2 . $2(CH_3)_4N$. Cl; 1 Uranylchlorid — 2 Tetraaethylammoniumchlorid. UO_2Cl_2 $2(C_2H_5)_4NCl$; Grossmann und Schück. Z. anorg. Ch. 50. 26 u. 30; 1 Uranylchlorid. — 1 Äthylendiammoniumchlorid. UO_2Cl_2 . $(CH_2NH_3)_2Cl_2 + 2\,H_2O$; 1 Uranylsulfat. 1 Äthylendiammoniumsulfat. UO_2SO_4 . $(CH_2NH_3)_2SO_4 + 4\,H_2O$; 1 Uranylnitrat. 1 Äthylendiammoniumnitrat. $UO_2(NO_3)_2$. $(CH_2NH_3)_2(NO_3)_2$. $2\,H_2O$; Briggs. Z. anorg. Ch. 56, 259; 2 Uranylchromat. 1 Chromsäure. 2 Pyridin. $2\,UO_3$. $3\,CrO_3$. $2\,C_5H_5$. N.

Zusammenstellung früher dargestellter Metallsalz-Keton-Additionsprodukte.

Keton	Metallsalz	
	2 Mol Salz und 1 Keton	1 Salz u. 1 Keton
Aceton		Antimon 5 . Chlorid [1])
Mesityloxyd		Quecksilberchlorid [2])
Acetophenon		„ [3])
Benzophenon		„ [3])
„		Aluminiumchlorid [4])
Benzalacetophenon		Aluminiumchlorid [5])
„		Quecksilberchlorid [6])
„		Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff [6])
Anisalacetophenon		Quecksilberbromid [6])
„		Quecksilberchlorid [6])
Dianisalaceton		Quecksilberbromid [6])
Dibenzalaceton	Quecksilberchlorid [7]) und 1 Äther	Quecksilberchlorid [6])
„		Quecksilberchlorid [7]) und 1 Chlorwasserstoff
„		Platinchloridchlorwasserstoff [7]) und 1 Äther
„		Platinchloridchlorwasserstoff [7]) und 2 Äther
„	Eisenchlorid [7])	Eisenchlorid [8])
„		Eisenchlorid und Chlorwasserstoff [7])
„		Eisenchlorid u. Chlorwasserstoff u. 1 Äther [7])

1) Rosenheim und Stellmann, B. 34, 3377.
2) E. Erdmann, B. 37, 4571.
3) Volhard, A 207, 184.
4) Boeseken, Beilsteins Handbuch.
5) Kohler, Beilsteins Handbuch.
6) E. Eichwaldt, Diss. Halle, 1906.
7) Straus, B. 37, 3277.
8) Rosenheim und Levi B 37, S. 661.
9) Werner, Neuere Anschauungen, 2. Aufl. (1909), S. 152.

Keton	Metallsalz	
	2 Mol Salz und 1 Keton	1 Salz u. 1 Keton
Dibenzalaceton		Zinnchlorid[8]) u. 1 Chlorwasserstoff
"		Zinnbromid[8])
"		Antimon 5 chlorid[8]) und 1 Chlorwasserstoff
Cinnamylidenacetophenon	Eisenchlorid[8])	
"		Zinnchlorid[8]) u. 1 Chlorwasserstoff
"		Antimon-5-chlorid[8]) und 1 Chlorwasserstoff
Cinnamylidenbenzalaceton		Zinnchlorid[8]) und Chlorwasserstoff
"		Antimon-5-chlorid[8]) und 1 Chlorwasserstoff
Dicinnamylidenaceton	Eisenchlorid[8])	
		1 Salz u. 6 Keton
Aceton		Magnesiumjodid[9])

sucht und eine Reihe von Additionsprodukten dargestellt und analysiert.

Von einer Anzahl von Halogenmetallen sind bereits mit verschiedenen Ketonen Anlagerungsprodukte erhalten worden. Es sind dies, soweit mir bekannt, Quecksilberchlorid, -bromid, Antimon-5-chlorid, Zinn-chlorid, -bromid, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, -bromid, Magnesiumjodid und Platinchlorid-Chlorwasserstoff (vgl. Tabelle I). Ihre Darstellung geschah unter Anwendung wasserfreier Metallsalze und, abgesehen von den Quecksilberverbindungen, mit Wasser- und hydroxylfreien Lösungsmitteln, wie Chloroform, absoluter Äther etc.

Die Übertragung des gleichen Verfahrens auf das Uran begegnete Schwierigkeiten, die in den Löslichkeitsverhältnissen des angewandten wasserfreien Uranyl- und Uranochlorids begründet waren. Beide sind in Chloroform und Benzol garnicht, in wasserfreiem Äther nur ganz wenig löslich. Bei Anwendung ätherischer Suspensionen der Salze liess sich an der eintretenden Farbänderung die Bildung von Additionsprodukten mit Dianisalaceton und Dibenzalaceton wohl erkennen, doch waren die auf diese Weise erhaltenen Körper stets durch unverändertes Uransalz verunreinigt, von dem ich sie nicht trennen konnte. — Aus diesem Grunde, sowie der schweren Zugänglichkeit des wasserfreien Uranylchlorids halber, versuchte ich, von dem in Äther leichter löslichen Uranylchlorid-3-hydrat ausgehend, zu Anlagerungsprodukten zu gelangen. Ebenso wandte ich auch Uranylnitrat-6-hydrat an.

Aber auch hier war das Ergebnis nicht befriedigend. Qualitative Versuche zeigten zwar bei einer Reihe von Ketonen deutlich die Bildung von Additionsprodukten mit Uranylchlorid, in geringerem Grade auch mit Nitrat, doch waren die Ausbeuten an reinen Verbindungen nur gering; meist kristallisierten sie gemengt mit unverändertem Keton aus. Immerhin bewiesen diese Versuche, dass auch Salze von Sauerstoffsäuren addierende Eigenschaften haben, wenn auch in minderem Masse, wie die Halogensalze.

Als noch ungeeignetere Lösungsmittel erwiesen sich Alkohol und Essigester.

Schliesslich fand ich im Eisessig ein Lösungsmittel, in dem sich die meisten Additionen in ungemein glatter Weise vollzogen, ohne dass ich von wasserfreien Salzen auszugehen brauchte. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. II enthalten.

Vom Dianisalaceton, welches ein ausgezeichnetes Additionsvermögen besitzt, habe ich Verbindungen mit 6 verschiedenen Uranylsalzen, sowie mit Uranchlorid dargestellt. Es zeigte sich, dass sich Salze der verschiedensten Säuren

Verzeichnis der Uransalz-Keton-Additionsprodukte.

Keton	Uransalz			
	1 Mol Salz und 1 Mol Keton	1 Mol Salz und 2 Mol Keton		1 Mol Salz u mehr als 2 Mol Ket
			mit freier Säure	
Dianisalaceton	Uranylchlorid	Uranylchlorid	Uranylchlorid und 2 Chlorwasserstoff	
		Uranochlorid	[Uranochlorid und 2 Chlorwasserstoff][1])	
		Uranylbromid		
		Uranylnitrat	[Uranylnitrat und 2 Chlorwasserstoff]	
		Uranylperchlorat		[Uranylper-chlorat]
	[Uranyloxalat]			
	Uranylacetat			
Dianisaladipin-keton		Uranylchlorid		
		Uranylbromid		
		Uranylnitrat		
Dibenzalaceton		Uranylchlorid	Uranylchlorid und 2 Essigsäure	
			Uranylchlorid und 2 Chlorwasserstoff	
		Uranylbromid	Uranylbromid und 2 Essigsäure	
		[Uranylnitrat]	Uranylnitrat und 2 Essigsäure	

1) Die eingeklammerten Verbindungen habe ich in ganz reinen Zustand n dargestellt.

Keton	Uransalz			
	1 Mol Salz und 1 Mol Keton	1 Mol Salz und 2 Mol Keton	mit freier Säure	1 Mol Salz und mehr als 2 Mol Keton
Dibenzaladipinketon		Uranylchlorid		
Dicinnamylidenaceton		Uranylchlorid	(Uranylchlorid und 2 Chlorwasserstoff)	
Anisalbenzalaceton			Uranylchlorid und 2 Essigsäure	
		Uranylnitrat		
Anisalacetophenon	Uranylchlorid		Uranylchlorid und 2 Essigsäure	
			Uranylchlorid und 2 Chlorwasserstoff	
		Uranylnitrat		
Benzalacetophenon		Uranylchlorid		
		Uranylnitrat	Uranylnitrat und 1 Essigsäure	
Piperonalacetophenon	Uranylchlorid			
Benzophenon	[Uranylchlorid]			
		Uranylnitrat		
Acetophenon		Uranylchlorid		
		Uranylnitrat		
Dimethylpyron		Uranylchlorid	Uranylchlorid und 2 Chlorwasserstoff	
		Uranylnitrat		
	[Uranylsulfat]			

mit Ketonen vereinigen können. Die übrigen Ketone wurden meist nur mit Uranylchlorid und -nitrat zusammengebracht.

Es lassen sich, unter Berücksichtigung der früher dargestellten Produkte, einige Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Additionsprodukte und ihren Componenten, Keton und Salz, bezw. Anion und Kation des letzteren, er-

kennen. Ebenso lässt sich ein Einfluss des Lösungsmittels, der Temperatur und der Konzentration bisweilen wahrnehmen.

Aus den Zusammenstellungen geht hervor, dass sich Ketone von sehr verschiedener Art mit Metallsalzen zu Additionsprodukten vereinigen können. Das Additionsvermögen scheint also eine allgemeine Ketoneigenschaft gesättigter und ungesättigter Ketone zu sein. Der ungesättigte Zustand befördert aber das Zustandekommen der Verbindungen und erhöht ihre Stabilität. Indessen auch gesättigte Ketone bilden bisweilen ganz beständige Produkte, z. B. Acetophenon mit Quecksilberchlorid. Andere Eigenschaften wieder, z. B. geringe Löslichkeit des Ketons, wirken einer Anlagerung häufig entgegen, wie es beim Dibenzaladipinketon und Urannitrat der Fall ist.

Deutlich ist der Unterschied gesättigter und ungesättigter Ketone in der Farbe ihrer Additionsprodukte zu sehen. Zunahme der Doppelbindungen vertieft die Farbe, wie die Reihe der Uranylchloridadditionsprodukte folgender Ketone lehrt:

Benzophenon (gelb) → Benzalacetophenon (dunkelgelb) → Dibenzalaceton (orange) →Dicinnamylidenaceton (blaurot).

Die Einführung von Methoxylen in den Benzolkern hat gleichfalls eine Farbvertiefung zur Folge. Die Uranylchloridverbindung des Dibenzalacetons ist orange, des Dianisalacetons rot; die Verbindung des Benzalacetophenons ist gelb, des Anisalacetophenons orange. Bildet sich aus einer geraden Kohlenstoffkette ein Ring, so findet auch dieser Vorgang einen Ausdruck in der Farbe der Additionsprodukte: Das Dibenzaladipinketon bildet im Gegensatz zu Dibenzalaceton mit Uranylchlorid ein ziegelrotes Additionsprodukt. Ferner hat bei gleichem Keton die Verschiedenheit des Metallsalzes eine Änderung der Farbe im Gefolge, die teils durch die Eigenfarbe des Salzes beeinflusst werden. Es sind aber noch andere Faktoren von Bedeutung, so z. B. wahrscheinlich die mehr oder weniger saure Natur des Salzes; stark saure Salze bedingen kräftigere Farben der Additionsprodukte. So sind

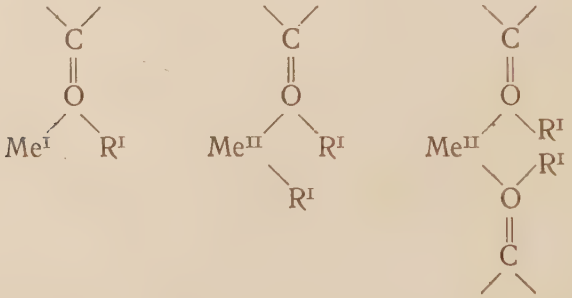
die Uranylverbindungen stets dunkler als die entsprechenden Quecksilberverbindungen. Bei den Additionsprodukten des Uranylnitrats ist die Nuance heller wie bei denen des Chlorids, besonders auffällig beim Dibenzalaceton und Benzalacetophenon. Derselbe Unterschied findet sich übrigens auch bei den Alkohol- und Ätherverbindungen beider Salze, sowie bei ihren Hydraten.

Alle Additionsprodukte mit Urannitrat hatten, soweit sie isoliert werden konnten, ausnahmslos die gleiche Zusammensetzung, nämlich 2 Mol. Keton auf 1 Mol. Uransalz. Die Verbindungen des Uranylchlorids zeigten meist das gleiche Verhältnis, doch nehmen Benzophenon, Anisalacetophenon und Piperonalacetophenon auf nur ein 1 Mol. Keton und schwieriger auch Dianisalaceton 1 Mol. Uranylchlorid. Die Zahl der Doppelbindungen im Keton gibt hier keinen Anhalt für die Zahl der Addenden.

Doch ist der ungesättigte Zustand ausschlaggebend für die Fähigkeit der Metallsalzadditionsprodukte, noch Säuremoleküle anzulagern, was gesättigte Verbindungen nicht mehr vermögen. Eine Proportionalität zwischen aufgenommenen Säuremolekülen zu der Zahl der Doppelbindungen besteht indessen auch hier nicht. 2-Anisalacetophenon- und 2-Dianisalaceton-1-Uranylchlorid addieren beide je 2 Moleküle Salzsäure. Bisweilen enthalten die Additionsprodukte auch 1 u. 2 Moleküle Essigsäure. Ob diese Aufnahme von Essigsäure, die von einer Vertiefung der Farbe nicht begleitet ist, ein analoger Vorgang wie die Chlorwasserstoffaddition ist, erscheint unwahrscheinlich. Ebenso wie diese, habe ich sie nur bei ungesättigten Ketonen, wenn auch nicht bei allen, beobachten können.

Über die Verteilung der Addenden am Keton gehen die Ansichten auseinander. Das allgemeinste Bild bietet die in der älteren Chemie gebräuchliche Molekularformel, die von einer Festlegung bestimmter Haftstellen der Addenden überhaupt absieht. Dem Bestreben der neueren Chemie, derartige früher molekulur gedeutete Verbindungen atomistisch aufzu-

fassen, d. h. die Affinitätskräfte an bestimmten Stellen der Moleküle zu lokalisieren, versucht unter andern die Oxoniumtheorie gerecht zu werden. Diese sieht den Ort der Addition in dem Carbonyl, dessen Sauerstoff durch Übergang in den vierwertigen Zustand in analoger Weise, wie der nach der herrschenden Ammoniumtheorie 5-wertige Stickstoff, die Bindung von Säuren und Salzen vermitteln soll. Sie ermöglichen eine Erklärung folgender Typen:



versagt aber in allen Fällen, wo z. B. ein Salz eines zweiwertigen Metalls mehr als 2 Moleküle Keton bindet, wie dies wahrscheinlich beim Dianisalaceton-Uranylperchlorat und sicher beim Jodmagnesium-6-aceton[1]) der Fall ist. — Allgemeiner ist die Wernersche Theorie, derzufolge die Bindung grösstenteils als Wirkung der von dem Carbonylsauerstoff und dem Metallatom ausgehenden Nebenvalenzen anzusehen ist. Die Kelonadditionsprodukte sind ihr zufolge nur ein spezieller Fall in der allgemeinen Klasse von Verbindungen höherer Ordnung zwischen Oxyden und Salzen. Diese Anschauung, ebenso wie die vorige, berücksichtigen in etwas einseitiger Weise die anorganische Seite des Additionsproduktes, und legen ein zu geringes Gewicht auf die Äusserungen der Konstitutionsverschiedenheiten auf seiten der Ketone. Demgegenüber ist Vorländer[2]) bestrebt, die strukturellen Einflüsse des Ketons auf das Zustandekommen

1) Vergl. Tabelle.
2) A. 341, S. 1 ff.; A. 345, S. 155 ff.

und die Eigenschaften der Anlagerungsprodukte nachzuweisen; er weist auf die Wirkung von Doppelbindung und Carbonyl, und nicht minder auf die des Benzolkerns und seiner Substituenden hin und vermeidet es, bei der Grösse und komplizierten Struktur der Ketonmoleküle für die Additionsprodukte der verschiedenen Ketone bei allen die gleiche Haftstelle für Addenden (beispielsweise das Carbonyl) anzunehmen. Er verzichtet auf eine einheitliche Betrachtung aller Keton-Metallsalzverbindungen von einem Gesichtspunkte aus. Die Verschiedenheit in Farbe, Löslichkeit und Beständigkeit, worauf bereits hingewiesen ist, lassen es auch als fraglich erscheinen, ob eine derartige einheitliche Anschauungsweise zu rechtfertigen ist.

Als eigentliche Veranlassung der Addition und als Haftstelle für Addenden ist bei $\alpha\beta$ ungesättigten Ketonen in erster Linie die Doppelbindung möglich.

Für die Verbindung des Dianisalacetons mit Uranylchlorid vom Mol.-Verh. 2 : 1 kommt dann folgende Schreibweise in Betracht.

$$\begin{matrix} R-C=C-CO-C=C-R \\ \quad (UO_2Cl_2) \\ R-C=C-CO-C=C-R \end{matrix} \qquad (1$$

Für die Verbindung 1 · Dianisalaceton 1 · Uranylchlorid hat man die Wahl zwischen

$$\begin{matrix} B-C=C-CO-C=C-R \\ \quad (UO_2Cl_2) \qquad\quad (UO_2Cl_2 \text{ (bimolekular)} \\ R-C=C-CO-C=C-R \end{matrix} \qquad (2a$$

oder

$$\begin{matrix} R-C=C\diagdown \\ \quad (UO_2Cl_2) \quad CO \text{ (monomolekular)} \\ R-C=C\diagup \end{matrix} \qquad (2b$$

oder

$$\begin{matrix} R-C=C-CO-C=C-R \\ \quad (UO_2Cl) \\ \qquad\quad Cl \end{matrix} \qquad (3$$

Formel 1 ist ohne weiteres verständlich. Formel 2 a und 2 b besagen im Grunde das Gleiche, nämlich die Absättigung der zweiten Doppelbildung bei der Bildung einer Verbindung vom Vol. von 1 : 1. Zu dieser Annahme berechtigt die dunklere Färbung dieser Verbindung gegenüber der vorigen. 2 a speziell soll die Beziehung zu dem Salzsäureadditionsprodukt Formel 8 zum Ausdruck bringen. Experimentell ermittelt ist die Molekulargrösse nicht.

Formel 3 würde eine stufenweise Reaktion des Uranylchlorids annehmen, welches dann in der Verb. 1 Keton, 1 Uranylchlorid nur die erste Stufe seines Additionsvermögens betätigt hätte, unter Freilassung einer Doppelbindung des Ketons. In Anbetracht der Farbe scheint mir Formel No. 2 a oder b vorzuziehen zu sein.

Den Verbindungen des Anisalacetophenons kommen die folgenden Formeln zu:

2 Anisalacetophenon 1 Uranylchl. · 2 Essigsäure

$$\begin{pmatrix} R-C=C-CO-R \\ UO_2Cl_2 \\ R-C=C-CO-R \end{pmatrix} 2\,CH_3CO_2H \qquad (4$$

wobei über die Rolle der Essigsäuremoleküle nichts ausgesagt werden kann.

Die Verbindung 1 Anisalacetophenon — 1 Uranylchorid kann in verschiedener Weise strukturmässig aufgelöst werden, nämlich in

$$\begin{matrix} R-C=C-CO-R \\ (UC_2Cl_2)\,(UC_2Cl_2) \\ R-C=C-CO-R \end{matrix} \quad \text{(bimolekular)} \qquad (5a$$

resp.

$$\begin{matrix} R-C=C-CO-R \\ (Cl\ UO_2\ Cl) \end{matrix} \quad \text{(monomolekular)} \qquad (5b$$

oder

$$\begin{matrix} R-C=C-CO-R \\ (UO_2Cl) \\ Cl \end{matrix} \qquad (6$$

Formel 5 (a und b) entspricht Formel 2 (a und b) beim Dianisalaceton, nur nimmt sie anstelle der zweiten

Doppelbindung die Mitwirkung des Carbonyls an, während Formel 6 (entsprechend 3) die stufenweise Reaktion des Uransalzes ausdrückt. Auch hier scheint mir die Farbe, wie beim Dianisalaceton, zugunsten der erstgenannten Formel zu sprechen. Eine Stütze findet sie auch in den im folgenden erwähnten Verhältnissen bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff. — Eine sichere Entscheidung zwischen beiden wird erst herbeigeführt werden, wenn es gelingen sollte, Additionsprodukte mit einwertigen Metallsalzen, wie Lithium- oder Thalliumsalzen, herzustellen. Sie würden dann, falls Formel 6 zutrifft, die Zusammensetzung 1 Me Cl : 1 Ket, falls 5 zutrifft, die Zusammensetzung 2 Me Cl : 1 Ket voraussehen lassen.

Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich die Uransalzadditionsprodukte aller untersuchten ungesättigten Ketone erklären.

Für die gesättigten Ketone kommt in erster Linie die Wirkung des Carbonils in Betracht. Die Verbindung 2 Acetophenon 1 Uranylchlorid ist dann folgendermassen zu schreiben:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO - CH_3 \\ (UO_2Cl_2) \\ C_6H_5 - CO - CH_3 \end{matrix} \qquad (7$$

Allerdings darf nicht unberücksichtigt gelassen werden, dass auch die doppelten Bindungen des Benzolkerns eine gewisse Wirkung ausüben können, umsomehr, als ich mit Aceton eine Verbindung nicht erhalten habe.

Bezüglich der Addition freier Salzsäure an die Uranylchloridverb. des Dianisalacetons würden die Verhältnisse dann so liegen, dass die in

$$\begin{matrix} R - C = C - CO - C = C - R \\ (UO_2Cl_2) \\ R - C = C - CO - C = C - R \end{matrix} \qquad (1$$

freien Doppelbindungen sich in folgender Weise mit dem Chlorwasserstoff absättigten

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad (HCl) \\ R-C=C-CO-C=C-R \\ \quad (UO_2Cl_2) \\ R-C=C-CO-C=C-R \\ \qquad\qquad\quad (HCl) \end{array} \qquad (8$$

Zu gunsten dieser Formel spricht ausser dem Sättigungszustande auch die Farbe der Verbindungen. Sowohl beim Dianisalaceton wie beim Dibenzalaceton wird die Farbe der Uranylchloridverbindungen durch Hinzutritt des Chlorwasserstoffs vertieft, und dieses Verhältnis entspricht genau dem der Ketonhydrohaloide zu den Ketonbishydrohaloiden.

	Dibenzalaceton	Dianisalaceton
+ 1 HBr	orange	rotbraun
+ 2 HBr	rot	blauschwarz
+ UO_2Cl_2	orangegelb	rot
+ UO_2Cl_2 2 HCl	rot	blauschwarz

Aus der Verbindung 1 Dianisalaceton · 1 Uranylchlorid, würde sich, wenn man die bimolekulare Formel 2 a zu Grunde legt, die Entstehung der obigen (8) durch eine Verdrängung von einem Molekül Uranylchlorid durch Salzsäure (2 Mol) erklären lassen.

Die auffallende Erscheinung, dass diese Anlagerung nur bei Gegenwart von Lösungsmitteln eintritt, lässt an eine anfängliche Spaltung in Dianisalaceton 1 Hydrochlorid und Uranylchlorid denken, die dann in zweiter Linie zu dem genannten Produkt zusammentreten.

Die Auffassung als Ketonadditionsprodukt einer hypotetischen Uranylchloridchlorwasserstoffsäure $[UO_2\ Cl_4]\ H_2$ ist besonders deshalb unwahrscheinlich, weil mit gesättigten

Ketonen keine entsprechenden Körper erhalten werden konnten.

Beim Anisalacetophenon liegen die Verhältnisse komplizierter. Man muss, um der Zahl sämtlicher addierter Molekühle gerecht zu werden, wieder die Mitwirkung des Carbanyls annehmen. Bei der Verbindung 2 Ket., 1 Uran., 24 Cl ist zwischen folgenden beiden Formulierungsmöglichkeiten zu wählen.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad (HCl) \\ R-C=C-CO-R \\ (UO_2Cl_2) \\ R-C=C-CO-R \\ \qquad\qquad (HCl) \end{array} \qquad (9$$

oder

$$\begin{array}{l} \qquad (HCl) \\ R-C=C-CO-R \\ \qquad\qquad (UO_2Cl_2) \\ R-C=C-CO-R \\ \qquad (HCl). \end{array} \qquad (10$$

Die letztere ist, da Uransalz wahrscheinlich am Carbonyl haften kann (Acetophenon), wohl vorzuziehen.

Das Verhalten der Anisalacetophenon-Additionsprodukte gegen Salzsäure lässt einen Rückschluss auf die wahrscheinlichste Konstitution der Verb. 1 Ket. · 1 Uran. zu. Eine Verb. der Formel 6 würde noch ein Additionsvermögen für Chlorwasserstoff vorraussehen lassen, während eine solche bei 5 nur schwer und unter teilweiser Verdrängung von Uransalz stattfinden könnte, da alle Additionsstellen des Ketons besetzt sind. Tatsächlich addiert die Verb. 1 Anisalacetophenon · 1 Uranchlorid keinen Chlorwasserstoff, was eine Stütze für die Richtigkeit der Formel 5 ist.

Auf Seiten des Ketons ist eine elektrolytische Dissoziation des Moleküls ausgeschlossen. Wie sich das Salz verhält, ob es als ganzes Molekül oder in Form von Jonen bei der Addition wirksam ist, darüber ist eine Entscheidung

schwer zu treffen, da alle bekannten Additionsprodukte in Berührung mit Wasser zersetzt werden. Dagegen muss es sich durch Überführungsversuche in Alkohol oder Eisessiglösung nachweisen lassen, ob Anion und Kation des Salzes in gleichartiger Bindung mit dem Keton stehen. Wenn dies der Fall ist, müsste das Keton entweder gar nicht oder in gleicherweise nach der Anode und Kathode wandern, während anderenfalls eine bevorzugte Wanderungsrichtung, in Analogie mit Ammoniakadditionsprodukten wahrscheinlich die kathodische, auf eine Bindung zwischen Metall und Keton hinweisen würde.

Eine exakte Konstitutionsermittelung ist hier ebenso wenig wie in anderen Fällen möglich, wo es sich um die Bestimmung der Haftstellen elektrolytisch dissozierbarer Radikale handelt.

Das Molekülverhältnis Salz zu Keton ist in den Additionsprodukten des gleichen Salzes mit verschiedenen Ketonen meistenteils das gleiche. (Abweichend verhalten sich Benzophenen, Piperonalacetophenon und Anisalacetophenon, deren Verbindungen daher im folgenden nicht berücksichtigt sind.) Es dürfte deshalb statthaft sein, zum Vergleich des Additionsvermögens verschiedener Salze deren Verbindungen mit ungleichen Ketonen heranzuziehen, also beispielsweise zum Vergleich des Zinnchlorids mit dem Uranylchlorid die Dibenzalacetonverbindung des einen zu der Dianisalacetonverbindung des andern in Beziehung zu setzen.

Der Wechsel der anorganischen Komponente ist von weit grösserer Bedeutung, wie ein Vergleich der in den Tabellen aufgeführten Anlagerungsprodukte lehrt.

Salze, welche bei wechselndem Kation das gleiche Anion in verschiedener Zahl enthalten, haben ein wechselndes, der Zahl der Anionen nicht entsprechendes Additionsvermögen, wie folgende Reihe zeigt:

Salz	Verhältnis Metall-Keton.
$HgCl_2$	1 : 1
UO_2Cl_2	1 : 2

Salz	Verhältnis Metall-Keton
$FeCl_3$	2 : 1 u. (1 : 1)
$SnCl_4$	1 : 1
UCl_4	1 : 2
$SbCl_5$	1 : 1

Die Beziehungen werden nicht deutlicher, wenn man, nach der Wertigkeit der Metalle ordnend, das Uranylchlorid an die letzte Stelle setzt. — Ebensowenig finden übrigens diese Relationen anderen Addenden gegenüber statt, wie Ammoniak, Wasser usw. Zu bemerken ist, dass sich das Urantetrachlorid nicht dem ihm chemisch nahestehenden Zinnchlorid, sondern dem Uranylchlorid anschliesst, also dass sich hier das Additionsvermögen desselben Metalls trotz verschiedener Wertigkeitsstufe als gleich erweist.

Ordnet man aber die Salze nach ansteigenden Atomgewichten ihrer Metalle, so lässt sich eine gleichzeitige Zunahme des Additionsvermögens beobachten:

Salz	Atomgew. d. Metalls	Verhältn. M : K
$FeCl_3$	56	2 : 1
$SnCl_4$	118,4	1 : 1
$SbCl_5$	120	1 : 1
$HgCl_2$	200	1 : 1
UCl_4	238,5	
UO_2Cl_2	238,5	1 : 2

Es ist fraglich, ob hier ein Zufall oder eine Gesetzmässigkeit vorliegt. Das Versuchsmaterial reicht zur Entscheidung noch nicht aus.

Einen Vergleich der Additionskräfte von Salzen mit gleichem Kation erlauben die Additionsprodukte der verschiedenen Uranylsalze mit Dianisalaceton. Salze starker Säuren addieren im allgemeinen mehr Ketonmoleküle als die schwächeren Säuren. Etwas ähnliches ist auch anderen Additionsprodukten gegenüber zu beobachten, wie eine Nebeneinanderstellung von Ketonverbindungen mit den entsprechenden Hydraten ergibt:

Wasserfr. Salz	Hydrat	Ketonverbind.
Uranylperchlorat	7 H_2O	2 und mehr
Uranylbromid	7 „	2
Uranylnitrat	6 „	2
Uranylchlorid	3 „	2 und 1
Uranyloxalat	3 „	1
Uranylacetat	2 „	1
Uranylpropionat	0 „	beim Verreiben Rotfärbung.

Ketonadditionsprodukte können sich bisweilen direkt aus Uransalzhydraten bilden. Uranylchlorid-3-hydrat, mit überschüssigem Acetophenon erwärmt, verliert sein Kristallwasser und nimmt statt dessen Keton auf. Eine Verbindung mit Dimethylpyron ist sogar aus wässriger Lösung wasserfrei zu erhalten.

Die Ähnlichkeit mit den Hydraten ist übrigens ziemlich gering. So konnte ich keine der Chloruransäure $UO_2Cl(OH)$ $2H_2O$ oder der Uranylchlorid-Salzsäure ($UO_2Cl_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$) entsprechende Ketonverbindung isolieren. Völlig verschwunden ist die bei den Hydraten stark ausgeprägte Neigung zur Bildung von Alkalidoppelsalzen.

Am nächsten dürften die Ketonadditionsprodukte den Verbindungen von Metallsalzen mit Ammoniak, Aminen und Ammoniumsalzen stehen. Einer Verbindung der Formel $UO_2Cl_2 \cdot 2$ Keton würde das, allerdings ätherhaltige, $UO_2Cl_2 \cdot 2NH_3$ entsprechen; ein Bis-hydrochlorid der Formel $UO_2Cl_2 \cdot 2$ Keton $\cdot 2$ HCl wäre einem Ammoniumsalz, z. B. $UO_2Cl_2 \cdot 2(CH_3)_3$ H NCl zu vergleichen. Auch hier erlaubt das noch spärliche Versuchsmaterial nicht die Entwicklung näherer Beziehungen.

Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren liefern beständigere Anlagerungsprodukte als andere. Dies zeigt ihr Verhalten gegen Wasser und Alkohol. 2 Dianisalaceton-1 Uranylchlorid lässt sich z. B. aus Alkohol unverändert umkristallisieren, während die entsprechende Nitratverbindung weitgehend gespalten wird. Wasser zersetzt Halogenide stets

langsamer als andere Additionsprodukte. Eine Ausnahme bildet das 1 Dianisalaceton · 1 Uranoxalat, welches von Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren nur geringfügig zersetzt wird.

Die Natur des Lösungsmittels lässt keinen Schluss auf den Zustand des Salzes bei der Addition zu. Die dissoziierende Kraft desselben scheint für das Zustandekommen von Anlagerungsprodukten belanglos zu sein, wie aus der Anwendungsmöglichkeit so verschiedener Mittel wie Chloroform und Eisessig erhellt. Ich habe qualitativ festgestellt, dass sich aus Eisessig auch Additionsprodukte erhalten lassen bei Anwendung von wasserhaltigen Zinn-, Eisen- und Kupferchlorid, sowie mit Quecksilberchlorid. (Auch mit Uranylchlorid, Pyridin und Chinolin erhielt ich aus Eisessig kristallisierte Produkte.) Ob die Verschiedenheit der Lösungsmittel einen Einfluss auf das Molekularverhältnis Salz: Keton ausübt, ist nicht untersucht. Nur beim 2 Dianisalaceton 1 Uranylchlorid habe ich festgestellt, dass es in gleicher Zusammensetzung aus Alkohol, Äther und Eisessig entsteht.

Für die Überlegenheit, welche Eisessig vor Alkohol und Äther für das Zustandekommen der Additionsprodukte besitzt, können verschiedene Vermutungen angeführt werden. Die dunklere Farbe von Eisessiglösungen ungesättigter Ketone im Vergleich zu alkoholischen und ätherischen deutet auf einen, formelmässig nicht ausdrückbaren, veränderten, der Addition günstigen Zustand des Ketons hin. Auch der Zustand des Salzes wird in den verschiedenen Mitteln nicht der gleiche sein. Vor allen Dingen wird der Eisessig durch seine saure Reaktion einer das Salz hydrolysierenden und den Zerfall der Additionsprodukte befördernden Wirkung des Kristallwassers entgegenarbeiten. Ferner der Umstand, dass sich Verbindungen der Uranylsalze mit Alkohol und Äther isolieren lassen, aber nicht mit Eisessig, mag ebenfalls einer Aufnahme von Keton in den beiden erstgenannten Lösungsmitteln entgegenstehen. Quecksilberchlorid, dem diese Eigenschaft abgeht, vereinigt sich in beiden Lösungsmitteln mit Keton.

Eine Abhängigkeit des Molekülverhältnisses Uran: Keton von der Temperatur habe ich beim 2 Anisalacetophenon-1 Uranylchlorid gefunden. Dieses geht beim Erwärmen in die uranreichere Verbindung 1 Anisalacetophenon-1 Uranylchlorid über; die Haftintensität des Ketons wächst also hier mit der Temperatur.

Dass Wärme bisweilen eine Bildung der lockeren Additionsprodukte begünstigt, zeigt das Verhalten des Dianisalacetons in wässriger Salzsäure. Beim Erwärmen geht es mit roter Farbe in Lösung, beim Erkalten kristallisiert unverändertes Keton wieder aus.

Gleichzeitige Einwirkung von Wärme und hoher Konzentration des Salzes war zur Erzielung einer Verbindung von Dibenzaladipinketon und Urannitrat notwendig.

Im allgemeinen erwies sich die Zusammensetzung der Additionsprodukte als ziemlich unabhängig von der Konzentration der Komponenten. Nur Dianisalaceton und Uranylchlorid bilden je nach Konzentration des letzteren zwei verschiedene Verbindungen.

Sämtliche dargestellte Metallsalz-Ketonanlagerungsprodukte zählen zu den von Vorländer als A-Produkte gekennzeichneten Verbindungen. Bildung und Zerfall erfolgen mit grosser Geschwindigkeit, da sich die Komponenten in ionisierbarer Bindung befinden. B-Verbindungen habe ich niemals beobachtet; die aus den Mutterlaugen durch Wasser ausgefällten Ketone waren stets uranfrei. Speziell mit Uransalzen sind derartige Produkte auch kaum zu erwarten; sie müssten den Charakter metallorganischer Verbindungen tragen, zu deren Bildung meinen Versuchen zufolge das Uran nicht befähigt zu sein scheint.

Ebensowenig, wie sich gemischte A-B-Hydrohaloide darstellen lassen, konnte ich an B-Verbindungen Uransalz in A-Stellung anlagern. Die untersuchten B-Verbindungen, Benzalacetophenonhydrochlorid, Dibenzalacetontetrachlorid und -bromid waren reaktionsunfähig.

Experimenteller Teil.

Verbindungen des Dianisalacetons.

Versuche wurden auf folgenden Uransalzen ausgeführt:

Uranylchlorid und Chloruransäure,
Uranochlorid,
Uranylbromid,
Uranylnitrat,
Uranylperchlorat,
Uranylsulfat,
Uranyloxalat,
Uranylacetat.

Nur aus Uranylsulfat, erhielt ich kein Additionsprodukt.

Uranylchlorid und Dianisalaceton.

Darstellung von Uranylchloridhydrat:

Das für die folgenden Versuche verwendete Salz stellte ich dar durch wiederholtes Abrauchen des käuflichen Uranylnitrats mit konzentrierter Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbad. Die eintretende, sich durch tiefgelbe Farbe der Lösung verratende Hydrolyse beseitigte ich durch zeitweiliges Zuleiten von Chlorwasserstoff. Die hinreichend konzentrierte, nach dem Erkalten im Exsiccator schwerbewegliche, hellgelbe Flüssigkeit wurde durch Impfen zum Kristallisieren gebracht. Ich erhielt die von Mylius und

Dietz[1]) beschriebenen zerfliesslichen gelbgrünen Prismen des Trihydrats.

Analyse:

0,4088 g Subst. gaben 0,2901 g AgCl entspr. 17,54% Cl
0,4088 g „ „ 0,2893 g U_3O_8 „ 60,02% U

Berechnet für $UO_2Cl_2 + 3\,H_2O$: Cl = 17,97%
U = 60,30%.

Uranylchloridhydrat und Eisessig:

Das Salz löst sich in Eisessig bereits in der Kälte sehr reichlich. Eine Doppelverbindung, wie sie Benrath[2]) von einigen Metallchloriden gewonnen hat, konnte ich nicht isolieren, vielmehr trocknete die Lösung im Exsiccator über Ätzkali zu einem gelben Lack ein, der nach wochenlangem Stehen keine Neigung zum Kristallisieren hatte. Der feuchten Luft ausgesetzt, schied er, nach anfänglichem Zufliessen, bald Kristalle von Chloruransäure[3]) ab. Demnach hat sich mit dem Eisessig auch Salzsäure verflüchtigt, was auch beim Kochen der Lösung geschieht; die entweichenden Dämpfe trüben augenblicklich Silberacetat.

Demnach besteht eine, von der Temperatur und der Menge des Eisessigs abhängige Acetolyse, eine Zerlegung des Chlorids in Chlorwasserstoff und Uranacetat. Anderseits könnte das in dem Uransalz erhaltene Kristallwasser Anlass zur Hydrolyse geben. Doch scheint letztere durch die Wirkung des Eisessigs als Säure und als Lösungsmittel aufgehoben zu werden. Jedenfalls enthält die Eisessiglösung das Uransalz in einem für Additionen günstigen Zustande, sei es als UO_2Cl_2, $UO_2Cl(OCOCH_3)$ oder deren Jonen.

2 Dianisalaceton·1 Uranylchlorid·$(C_{19}H_{18}O_3)_2\,UO_2Cl_2$.

4 g Uranylchlorid und 6 g Dianisalaceton (Mol. Verb. 1:2) in je 100 ccm Eisessig geben beim Vereinigen sofort

1) B. 34. S. 2774.
2) J. pr. Ch. II. 72, S. 228.
3) B. 34, S. 2774.

einen feinpulverigen roten Niederschlag, der beim Stehen in der Mutterlauge kristallinisch wird. Nach 12 Stunden wurde er abgesaugt, mit etwas Eisessig gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz belassen.

Zur Analyse wurde die Substanz mit etwas Weingeist befeuchtet und mit Wasser digeriert. In der Kälte, schneller beim Erwärmen, findet fast vollständige Zerlegung in unlösliches Keton und lösliches Uransalz statt. Spuren von Uran und Säure bleiben stets am Keton haften, weshalb es nach dem Abfiltrieren und Trocknen etwas rötlich aussieht. Frei von Verunreinigungen, fällt es aus der alkoholischen Lösung des Additionsproduktes durch Wasser aus. Es wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und die Salzsäure im Filtrat mit Silbernitrat und Rhodanammonium titriert, oder auch als Chlorsilber gewogen. Das Uran fällte ich in der von überschüssigem Silber befreiten Lösung durch Kochen mit Ammoniak und Schwefelammonium und bestimmte es als grünes Oxyduloxyd, U_3O_8. Die besten Uranwerte erhielt ich durch vorsichtiges Veraschen der ganzen Substanz und kräftiges Glühen des Rückstandes im schrägliegenden Tiegel.

Analyse:

0,4718 g Subst. gaben 0,1430 g U_3O_8 entspr. 25,71% U
0,5270 g „ „ 0,3305 g Keton „ 62,7 % Keton
0,5270 g „ „ 0,1620 g AgCl „ 7,60% Cl

Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)_2 UO_2Cl_2$:

U = 25,66%; Keton = 63,08%; Cl = 7,64%.

Die Verbindung ist von relativ grosser Beständigkeit. Sie lässt sich aus Eisessig und aus Alkohol umkristallisieren und wird aus diesem in carmoisinfarbenen langen, flachen Nadeln, aus jenem in Blättchen von wechselndem, meist rhombenförmigen Umriss erhalten. Die übereinstimmende Zusammensetzung beider Formen bewiesen zwei Chlorbestimmungen.

Beim Kochen der Eisessiglösung entweicht Chlorwasserstoff, die Verbindung ist also in Lösung teilweise gespalten.

Aus der alkoholischen Lösung wird durch alkoholisches Silbernitrat sofort alles Chlor, durch alkoholisches Schwefelammonium sofort alles Uran gefällt. Beständige Komplexe liegen also nicht vor.

Von absolutem Äther wird die Verbindung nicht gelöst, wohl aber von feuchtem Äther, unter teilweiser Zersetzung. Beim Verdunsten kristallisiert in der Hauptsache freies Keton neben rotem Additionsprodukt aus.

Das Additionsprodukt ist luft- und lichtbeständig.

$(C_{19}H_{18}O_3)_2\,UO_2Cl_2$ und Chlorwasserstoff. Verbindung: 2 Dianisalaceton · 1 Uranylchlorid · 2 Chlorwasserstoff · $(C_{19}H_{18}O_3)_2\,UO_2Cl_2 \cdot 2\,HCl$.

Trockener Chlorwasserstoff ist bei Zimmertemperatur und mässiger Wärme fast ohne Einwirkung. Eine solche findet erst statt dicht unterhalb der bei 230—240° liegenden Zersetzungstemperatur, unter gleichzeitiger langsamer Verkohlung. Auch tiefe Temperaturen scheinen einer Chlorwasserstoffaddition nicht günstig zu sein. Nach ca. sechsstündigem Überleiten von Chlorwasserstoff bei — 17° wies ein Präparat nur einen Mehrgehalt von 0,4 % Chlor gegenüber dem oben beschriebenen, salzsäurefreien Additionsprodukt auf.

0,5598 g Subst. gaben 0,1807 g AgCl = 8.01 % Cl:
Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)_2\,UO_2Cl_2$: Cl = 7,64 %.

Dagegen findet leicht Addition von Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Eisessig statt.

Kühlt man eine heisse Essiglösung von Dianisalaceton Uranylchlorid unter Zuleitung von Chlorwasserstoff auf Zimmertemperatur ab, so scheidet sich aus der fast schwarz gewordenen Flüssigkeit in stahlblauen kleinen Blättchen eine neue Verbindung ab. Ebenso setzt sich auch eine Suspension von Dianisalaceton-Uranylchlorid nach

Sättigung mit Salzsäuregas allmählich in die nämlichen blauschwarzen Blättchen um.

Analyse:

0,2504 g Subst. gaben 0,0697 g U_3O_8 = 23,61% U;
0,2504 g „ „ 0,1396 g AgCl = 13,99% Cl;
0,2504 g „ „ 0,1419 g Keton = 56,7 % Keton.

Verhältnis U : Keton : Cl = 1 : 1,95 : 3,98.

Berechnet für $(C_{19}H_{18}P_3)_2UO_2Cl_2 . 2HCl$:
U = 23,32%; Cl = 13,76%; Keton = 57,3%.

Die vorige Verbindung ist also, wie ihr Aufnahmevermögen für Chlorwasserstoff beweist, noch ungesättigt. Ein grosser Überschuss von Salzsäure vermag die Bindung Uransalz-Keton nicht zu zerstören, wie man aus dem in beiden Fällen gleichen Verhältnis U : Keton = 1 : 2 folgern kann.

Vollständig trocken, gibt das Hydrochlorid keinen Chlorwasserstoff ab; nach monatelangem Stehen über Chlorcalcium war ein Präparat äusserlich unverändert geblieben. An feuchter Luft riecht es stark nach Salzsäure, ebenso bei gelindem Erwärmen; seine Farbe wird dabei wieder rötlich. Ebenfalls säureentziehend wirken Alkohol und Eisessig, sowie, wenn auch langsamer, absoluter Äther.

Der Urangehalt erhöht die Stabilität dieser Verbindung gegenüber dem von Vorländer und Mumme dargestellten Dianisalaceton Bishydrochlorid.

Chloruransäure (Pyrouranylchlorid?) Darstellung und Einwirkung auf Dianisalaceton.

Eine Ketonverbindung, die weniger als 2 Atome Chlor auf 1 Atom Uran enthält, versuchte ich durch Anwendung des kristalisierten basischen Uranylchlorids zu bekommen. Ich erhielt dasselbe in einfacher Art durch wiederholtes Abdampfen salzsaurer Uranoxydlösungen auf dem Wasserbad, bis zur beginnenden Ausscheidung fester Bestandteile. Nach dem Erkalten der tiefgelben Flüssigkeit setzten sich nach einigem Stehen grosse Mengen kurzer Nadeln ab;

die abgesaugt durch Waschen mit wenig Wasser von dem anhaftenden, viel leichter löslichen Uranylchlorid befreit und auf Ton über Chlorcalcium getrocknet wurden. Die Analyse stimmte weniger auf die von Mylius und Dietz[1]) angegebene Formel der Chloruransäure, $UO_2 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} + 2H_2O$, als vielmehr auf deren Anhydrid, das Pyrouranylchlorid, $U_2O_5Cl_2 + 4\,H_2O$.

Analyse:

0,5967 g Subst. gaben 0,4768 g U_3O_8 = 67,78% U;
0,2985 g Subst. verbrauchten 9,88 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
— 1,25 ccm „ n NH_4CNS
= 8,63 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
entsprechend 10,25% Cl.

Verhältnis U : Cl = 1 : 1,018.

Berechnet für $UO_3HCl + 2\,H_2O$; U = 66,53%; Cl = 9,95%;
„ „ $U_2O_5Cl_2 + 4\,H_2O$; U = 68,14%; Cl = 10,16%.

1,5 g Dianisalaceton und 1,8 g des Chlorids (Mol. Verh. 1 : 1) in zusammen 75 ccm Eisessig kalt vereinigt, setzten einen hellroten, blättrig kristallinen Niederschlag ab, der aber mit dem aus Uranylchlorid erhaltenen Produkt identisch war.

0,1837 g Subst. gaben 0,0556 g U_3O_8 entspr. 25,67% U.
Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)_2\,UO_2Cl_2$ = 25,66% U.

1 Dianisalaceton·1 Uranylchlorid.

Das Verhältnis 2 Keton : 1 Uran ist nicht das einzige, in dem Dianisalaceton und Uranylchlorid zusammentreten können; bei Anwendung grösserer Uransalzmengen und hinreichender Konzentration tritt eine Verschiebung zugunsten des Verhältnisses 1 : 1 ein.

2 g Uranylchlorid und 1,5 g Dianisalaceton in 35 ccm Eisessig gaben eine Mischung aus 28,25% Uran statt 25,66% und 56,39% Keton statt 63,08%.

0,3768 g Subst. gaben 0,2125 g Keton = 56,39% Keton.
0,3768 g „ „ 0,1255 g U_3O_8 = 28,25% Uran.

1) L. c.

Ein dem Verhältnis 1 : 1 entsprechender Urangehalt wurde erst bei Anwendung eines 4 fachen Uransalzüberschusses erreicht. 3 g Uranylchlorid und $^1/_2$ g Dianisalaceton in zusammen 20 ccm Eisessig gaben sofort einen dunkelrotbraunen, aus undurchsichtigen Blättchen bestehenden Niederschlag.

0,2483 g Subst. gaben 0,1072 g U_3O_8 = 37,38% Uran.
Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3 . UO_2Cl_2$: Uran = 37,56%.

Ob dem Körper die einfache Formel: $C_{19}H_{18}O_3 \cdot UO_2CL_2$ zukommt, oder ob diese zu verdoppeln ist, lässt sich aus seinen Eigenschaften nicht entnehmen. Es befürworten aber Beziehungen zu dem oben beschriebenen Bis-Hydrochlorid $(C_{19}H_{18}O_3)_2 \cdot UO_2Cl_2 \cdot 2\,HCl$ die Annahme der verdoppelten Formel. Das zweite Molekül Uranylchlorid hat die gleiche leichte Abspaltbarkeit wie die Chlorwasserstoff-Moleküle. Die Verbindung wird schon durch Alkohol und Eisessig zerlegt, weshalb ein Umkristallisieren nicht gelingt. Ebenso entsteht aus verdünnter Lösung stets das normale Additionsprodukt. Eine Wiederholung des vorigen Versuchs, nur mit der 10 fachen Menge Eisessig, zeigte dies.

0,1295 g Subst. gaben 0,0388 g U_3O_8 = 25,44% Uran.

1-Dianisalaceton-1 Uranylchlorid und Chlorwasserstoff.

Die Verbindung ist beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Eisessig-Suspension nicht mehr imstande, Chlorwasserstoff zu addieren, vielmehr findet eine Spaltung und Ersatz eines Uranylchloridmoleküls durch 2 Moleküle Chlorwasserstoff statt. Es entsteht das oben erwähnte, blauschwarze Bis-hydrochlorid $(C_{19}H_{18}O_3)_2 \cdot UO_2Cl_2 \cdot 2\,HCl$.

Analyse:

0,1054 g Subst. gaben 0,0307 g U_3O_8 = 24,70% Uran,
0,2553 g „ „ 0,145 g Keton = 56,8 % Keton.
0,2553 g Subst. verbrauchten 9,880 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
— 0,789 ccm „ n NH_4CNS
= 9,091 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ = 12,67% Cl

$(C_9H_{18}O_3)_2 . UO_2Cl_2 . 2\,HCl$ verlangt 23,59% U; 57,3% Keton; 13,76% Cl.

2·Dianisalaceton·1 Uranylchlorid und Metallchloride.

Zahlreiche Versuche, statt Salzsäure Metallchloride an Dianisalaceton-Uranylchlorid anzulagern, um zu Ketondoppelsalzen von einem den Hydratdoppelsalzen, z. B. $UO_2Cl_2 \cdot 2\,H_2O \cdot 2\,KCl$., entsprechenden Typus zu gelangen, führten zu keinem Ergebnis. Kalium-, Lithium-, und Kalziumchlorid brachte ich in Eisessiglösung mit Dianisalaceton Uranylchlorid zusammen. Die aus den heissgesättigten Lösungen beim Erkalten auskristallisierenden Körper weisen dem einfachen Additionsprodukt gegenüber eine auffallende Vertiefung der Farbe und Änderung der Form auf, besonders bei Anwendung von Chlorkalzium und Chlorlithium. Diese musste aber von der durch den Eisessig aus den Chloriden freigemachten Salzsäure hervorgerufen sein, Leichtmetalle konnte ich in den Niederschlägen nicht nachweisen. Nur die aus Chlorkaliumlösung erhaltene Kristallisation war alkalihaltig, doch konnte mit kristallisiertes Chlorkalium mikroskopisch nachgewiesen werden.

Aus alkoholischer Lösung kamen Chlorlithium und das gewöhnliche Additionsprodukt nebeneinander heraus. Wasserfreies Chlorkalzium im Überschuss zersetzte in alkoholischer Lösung Dianisalaceton Uranylchlorid vollständig, unter Ketonausscheidung. Aus dem gelbgrün fluoreszierenden Filtrat kristallisierte beim Verdunsten im Exsiccator ein Kalzium-Uranyldoppelchlorid aus.

2·Dianisalaceton 1 Uranylchlorid und Ammoniak.

Trockenes Ammoniak wirkt auf festes Dianisalacetonuranylchlorid nicht ein. Dagegen wird eine Suspension in wasserfreiem Äther bald in eine eigelbe, flockige Masse verwandelt, die durch häufiges Digiriren mit absolutem Äther von Keton befreit werden kann. Die qualitative Untersuchung ergab neben Spuren von Keton die Anwesenheit von Uran, Chlor, Ammoniak und Äther. Es scheint

sich somit eines der von Regelsberger[1]) isolierten Ammoniakadditionsprodukte an ätherisches Uranylchlorid gebildet zu haben Chlorammoniumkristalle konnte ich in der amorphen, gelben Masse mikroskopisch nicht entdecken.

Additionsprodukte mit mehr als 2 Molekülen Keton auf 1 Molekül Uranylchlorid habe ich nicht erhalten.

Versuch in wässriger Salzsäure:

Die Tendenz des Dianisalacetons, mit Uranylchlorid zu reagieren, ist grösser als seine Neigung zur Bildung einfacher, metallfreier Hydrochloride. Dies zeigt sein Verhalten in wässriger, 15 prozentiger Salzsäure. Beim Erwärmen in derselben geht ein grosser Teil des Ketons mit roter Farbe in Lösung, kristallisiert aber beim Erkalten wieder farblos und chlorfrei aus. Die Temperaturerhöhung befördert also in diesem Falle den Additionsvorgang. Setzt man nun unter sonst gleichen Bedingungen etwas Uranylchlorid hinzu, so beginnt nach kurzem Erwärmen reichliche Abscheidung eines roten, uranhaltigen Anlagerungsproduktes, welches auch nach dem Abkühlen bestehen bleibt. Aus konzentrierter Salzsäure wurden fast schwarze, stets uranhaltige Körper gewonnen.

Quantitative Bestimmungen habe ich nicht ausgeführt, da die erhaltenen Niederschläge immer mit unverändertem Keton verunreinigt waren.

Urantetrachlorid und Dianisalaceton.

Da ein Hydrat des Uranochlorids in fester Form nicht existiert, vielmehr die wässrigen Lösungen desselben beim Verdunsten unter Abscheidung von Oxydulhydrat allen Chlorwasserstoff verlieren, so musste ich in diesem Falle von dem wasserfreien Salz ausgehen. Es ist in Eisessig leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich und gibt beim Kochen Salzsäuredämpfe ab.

1) A. 227. 124.

2 Dianisalaceton · 1 Urantetrachlorid.

Da ich, dem grösseren Säuregehalt des Uranochlorids gegenüber, dem Uranylchlorid entsprechend eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit für das Keton vermutete, wandte ich die Komponenten im Verhältnis 4 Keton : 1 Uran an.

Zu 6 g in 300 ccm Eisessig gelösten Dianisalaceton liess ich eine ziemlich konzentrierte Lösung von 2 g Urantetrachlorid zufliessen. Die Luft war, der Oxydierbarkeit des Uranosalzes wegen, durch Kohlendioxyd aus dem Kolben vertrieben worden. Trotz der grossen Verdünnung fiel augenblicklich in dunkelroten Wolken ein Additionsprodukt aus, welches, frisch gefällt, seiner feinpulverigen Beschaffenheit wegen schlecht zu filtrieren und auszuwaschen war, aber nach eintägigem Stehen in der Mutterlauge in blauschwarze Kriställchen von nahezu rechteckiger Form übergegangen war.

Analyse:

0,2175 g Subst. gaben 0,0625 g U_3O_8 = 24,37% Uran
0,4860 g „ „ 0,2966 g = 61,0 % Keton
0,4860 g „ „ 0,2740 g AgCl = 13,94% Chlor.

Mol. Verh. U : K : Cl = 1 : 2,03 : 3,84.

Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)_2UCl_4$:

Uran = 24,65%; Keton = 60,7%; Chlor — 14,71%.

Entgegen der Annahme bestand also das gleiche Molekularverhältnis Keton: Uran wie beim Dianisalaceton-Uranylchlorid.[1])

Es ist im Gegensatz zu einfachen Uranosalzen gegen die oxydierende Wirkung trockener Luft beständig, gleicht also den von Kohlschütter[2]) beschriebenen komplexen Oxalaten. An feuchter Luft wird es rot. Von Wasser wird es rasch zersetzt; die Lösung hat die grüne Farbe der

---

1) Z., anorg. Chem. 36, S. 110, Renz, Verbindung von 1 Mol UCl_4 mit 1 Mol Chinolin.

2) B. 34. 1471.

Uranosalze. Beim Erwärmen, besonders bei Gegenwart von etwas Salpetersäure oder Ammoniumnitrat, fällt schwarzes Oxyduxydulhydrat. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen wenig mit grüner Farbe. Die Lösung oxydiert sich an der Luft, scheint also die dissoierten Komponenten des Additionsproduktes zu enthalten, worauf übrigens auch die Farbe schliessen lässt. Die Oxydierbarkeit der Lösung, welcher wohl der hinter dem berechneten zurückbleibende Chlorgehalt zuzuschreiben ist, zeigt sich deutlich beim Umkristallisieren. Es entstanden dunkelrote, in Form dem Dianisalaceton-Uranylchlorid ähnliche Blättchen, die unter dem Mikroskop einen vollkommen einheitlichen Eindruck machten, der Analyse zufolge aber Uran und Chlor im Mol. Verh. 1 : 2,92 enthielten, also zum grossen Teil aus Uranylchlorid-Dianisalaceton bestanden. Die beiden Verbindungen scheinen sich also trotz verschiedener Kristallform in gewissem Grade vertreten zu können.

Analyse:

0,2564 g Subst. gaben = 0,0727 g U_3O_8 = 24,05% Uran
= 0,1084 g AgBl = 10,46% Chlor.

Eine ähnliche Umwandlung tritt beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol ein. Eine Lösung in Alkohol scheidet beim Verdunsten im Exsiccator grösstenteils Keton ab. Absoluter Äther ist ohne Wirkung.

2-Dianisalaceton-1 Urantetrachlorid-2 Chlorwasserstoff.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Eisessigsuspension werden die Kristalle von 2 Dianisalaceton- 1 Urantetrachlorid allmählich rötlich blau. Nach 12-stündigem Stehen in der Mutterlauge wurde abgesaugt, und nach dem Abpressen auf Ton und 1-stündigem Verweilen über Schwefelsäure wurde das an der Luft stark rauchende Präparat analysiert.

Analyse:

0,4120 g Subst. gaben 0,2275 g = 55,2 % Keton
0,4120 g „ „ 0,3035 g AgCl = 18,2 % Chlor.
0,4120 g „ „ 0,1127 g U_3O_8 = 22,96 % Uran.

Molekularverh. U : K : Cl = 1 : 1,95 : 5,36.

Berechnet für $(C_{18}H_{19}O_3)_2 UCl_4 . 2 HCl$.

Uran = 22,91 %; Keton = 56,4 %; Chlor = 22,91 %.

Es sind also 1—2 Moleküle Chlorwasserstoff addiert worden. Die Häufung der Chloratome im Molekül vermindert scheinbar die Beständigkeit des Bishydrochlorids, falls nicht etwa eine Oxydation des Uranosalzes eingetreten sein sollte.

Uranylbromid und Dianisalaceton.

2 Dianisalaceton-1 Uranylbromid:

Das Uranylbromidhydrat stellte ich dar aus wässriger Bromwasserstoffsäure und Uransäure. Ich wandte es an in exsiccatortrockenem, stark verwittertem Zustande, mit noch etwa 4 Molekülen Kristallwasser.

Die Eisessiglösungen der Komponeten geben sofort einen, dem Dianisalaceton-Uranylchlorid sehr ähnlichen Niederschlag. In Eisessig und in Alkohol ist er noch schwerer löslich, wie dieser, und lässt sich unzersetzt aus beiden umkristallisieren.

Analyse:

0,3981 g Subst. gaben 0,2260 g = 56,5 % Keton
0.3981 g „ „ 0,1095 g U_3O_8 = 23,33 % Uran.

Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)_2 UO_2Br$:

Keton = 57,6 %; Uran = 23,43 %.

Urannitrat und Dianisalaceton.

Urannitrat und Eisessig:

Das mit 6 Molekülen Wasser kristallisierende Uranylnitrat ist in Eisessig sehr leicht löslich. Beim Kochen ver-

liert die Lösung etwas Salpetersäure. Eine Verbindung des Nitrats mit Eisessig habe ich nicht isolieren können, vielmehr erstarrte die im Exsiccator hinreichend konzentrierte Lösung zu einem hellgelben Lack, der erst unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit kristallinisch wurde. Es liessen sich nebeneinander Uranacetat und Urannitrat erkennen.

2 Dianisalaceton 1 Urannitrat.

Die Bildung von Additionsprodukten des Nitrats lässt sich schon an der dunklen Farbe erkennen, die es in alkoholischer Dianisalacetonlösung hervorruft. Aus ätherischer Lösung konnte ich sogar ein analysenreines Präparat, in Gestalt eines mikrokristallinen oder amorphen hellroten Pulvers gewinnen.

Analyse:

0,5055 g Subst. gaben 0,3106 g = 59,5 % Keton
0,5055 g „ „ 0,1452 g U_3O_8 = 24,36 % Uran.

Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)_2 UO_2 (NO_3)_2$:
Keton = 59,85 %; Uran = 24,29 %; Stickstoff = 2,86 %.

Bequemer, und in schönerer Form erhielt ich das Anlagerungsprodukt wieder aus Eisessig. Es kristallisierte aus der roten Lösung von 4 g Keton und 3,5 g Uransalz in ca. 75 ccm Eisessig nach kurzer Zeit in dunkelroten, rhomboederähnlichen Täfelchen aus.

Analyse:

0,9014 g Subst. = 0,5385 g = 59,53 % Keton
0,9014 g „ = 0,2597 g U_3O_8 = 24,44 % Uran.

0,3013 g wurden mit Wasser zersetzt, das Filtrat mit Kalilauge und Devardascher Legierung gekocht, und das gebildete Ammoniak wurde in 39,60 ccm $^1/_{10}$ n Schwefelsäure aufgefangen, zu deren Rücktitration 33,10 ccm $^1/_{10}$ n Baryt erforderlich waren; also waren 6,50 ccm $^1/_{10}$ n Schwefelsäure verbraucht, entsprechend

3,03 % Stickstoff.

Es ist also mit dem vorigen Produkt identisch. Das Molekularverhältnis Keton : Uran entspricht dem normalen Verhältnis bei den Chlorid- und Bromidverbindungen.

Gegen Lösungsmittel ist es weniger beständig wie das Dianisalaceton-Uranylchlorid. Durch Wasser wird es bedeutend schneller zersetzt, wie dieses; auch Alkohol zerlegt es grösstenteils in die Komponenten.

Dittrich[1]) hat die elektrolytische Leitfähigkeit sehr verdünnter wässriger Lösungen des Urannitrats etwas grösser gefunden als die des Chlorids. Den Additionsprodukten des weniger dissoziierten Salzes kommt also die grössere Beständigkeit hinzu, falls in Eisessig ähnliche Verhältnisse wie in wässriger Lösung vorliegen sollten.

Bei schnellem Erhitzen verpufft das Additionsprodukt nach vorherigem Sintern lebhaft, doch ist bei genügender Vorsicht ein Veraschen ohne Uranverlust möglich.

Beim Eingiessen von kochender Urannitratlösung in die gleichfalls siedende Lösung des Ketons findet sogleich unter Entweichen von Stickoxyden und Verschwinden der anfänglichen Rotfärbung Oxydation statt. Die fertig gebildete Doppelverbindung des Ketons mit Urannitrat ist beständiger als die Mischung der Addenten. Sie lässt sich sogar, wenn auch unter Verlust, aus Eisessig umkristallisieren. Dieses Verhalten deutet vielleicht auf eine gewisse Complexität derselben hin.

Eine langsame Oxydation des Anlagerungsproduktes findet auch bei Zimmertemperatur statt. Präparate, die unter Eisessig im verschlossenen Gefäss längere Zeit gestanden hatten, enthielten fast immer grosse Kristalle von saurem Uranylacetat (vgl. S. 51), dessen Bildung nur durch gleichzeitiges Verschwinden der entsprechenden Menge Salpetersäure möglich ist. In Eisessig allein gelöstes Urannitrat setzte auch nach jahrelangem Stehen keine derartigen Kristalle ab. Eine Beschleunigung der Oxydation durch Belichtung habe ich nicht wahrnehmen können.

---

1) Z. Phys. Chem. 29. S. 449.

Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure auf 2-Dianisalaceton-1 Urannitrat.

Eine Anlagerung von Salpetersäure konnte ich nicht erzielen. In insgesamt 15 ccm Eisessig löste sich je 1 g Keton, 0,85 g Nitrat und wachsende Mengen, bis zu 1 g, wasserfreie Salpetersäure. Grössere Mengen Säure wurden ihrer Keton-zerstörenden Wirkung halber nicht angewandt. Die erhaltenen Niederschläge waren im Aussehen und in ihrer Zusammensetzug den aus säurefreien Lösungen erzeugten identisch; ich erhielt bei Anwendung von 1 g Salpetersäure folgende Analysenzahlen:

0,2044 g Subst. gaben 0,1223 g = 59,84% Keton
0,2044 g „ „ 0,0584 g U_3O_8 = 24,23% Uran.

Trockener Chlorwasserstoff reagiert mit dem festen Additionsprodukt so heftig, dass bisweilen Entflammung eintritt. Durch Verdünnen mit Kohlendioxyd und anfängliche äussere Kühlung kann die Reaktion gemässigt werden. Es zeigte sich, dass auch das Dianisalaceton-Uranylnitrat imstande ist, Salzsäure zu addieren. Nach 6-stündigem Überleiten des Gasgemisches bei Zimmertemperatur war das Nitrat in eine trockene, blaurote kristallinische Masse übergegangen.

Analyse:

0,6125 g Subst. gaben 0,3480 g = 56,8% Keton
durch Zusetzungsprodukte stark verunreinigt.

Das Filtrat vom Keton füllte ich auf 200 ccm auf und verwandte je 100 ccm zur Chlor- und Uranbestimmung. Einerseits, zur Stickstoffbestimmung (nach Devarda) andererseits.

0,3063 g Subst. gaben 0,0783 g AgCl = 6,34% Chlor
0,3063 g „ „ 0,0865 g U_3O_8 = 23,95% Uran.
0,3063 g Subst. gebrauchten 30,94 ccm $^1/_{10}$ n HCl
— 34,93 ccm „ n $Ba(OH)_2$
= 5,01 ccm $^1/_{10}$ n Salzsäure
entsprechend 2,29% Stickstoff.

Das Verhältnis Uran : Keton : Stickstoff : Chlor ergibt sich wie 1 : 1,82 : 1,62 : 1,78.

Eine Formel lässt sich aus diesen Zahlen nicht aufstellen. Die Entstehung eines analysenreinen gemischten Salzes ist auch kaum zu erwarten.

Lösungen oder Suspensionen von Dianisalaceton-Urannitrat in Eisessig werden durch Salzsäure rasch in ein salpetersäurefreies, blauschwarzes Produkt umgewandelt, wahrscheinlich das oben beschriebene (cf. S. 45) $(C_{19}H_{18}O_3)_2 UO_2Cl_2 \cdot 2HCl$.

Dianisalaceton und überschüssiges Urannitrat.

Ebensowenig, wie die Anlagerung freier Salpetersäure gelang mir die Anlagerung eines weiteren Molekühls Urannitrat. Ich brachte in zusammen 25 ccm Eisessig je 1 g Keton mit steigenden Mengen Urannitrat (Maximum 5,1 g = 3 fache molekulare Menge). Die Kristallisationen wurden durch Reiben beschleunigt und die Niederschläge, um dem Zerfall etwa gebildeter uranreicher Verbindungen zu vermeiden, nicht ausgewaschen. Ihr Urangehalt wuchs nur wenig, seine Zunahme war wohl nur durch anhaftendes Urannitrat verursacht. Die Analyse des mit 3 fachen Uranüberschuss erzeugten Niederschlages lieferte die folgenden Werte:

0,4074 g Subst. gaben 0,2285 g = 56,1 % Keton
0,4074 g „ „ 0,1243 g U_3O_8 = 25,81 % Uran.
Berechnet für 1 $(C_{19}H_{18}O_3)$. 1 $UO_2(NO_3)_2$:
Uran = 34,64 %; Keton = 42,7 %.

Um den vielleicht zersetzenden Einfluss des hohen Kristallwassergehalts zu beseitigen, verwandte ich auch ein längere Zeit auf 117° erhitztes Urannitrat mit nur noch etwas 1 Mol. Kristallwasser.

Aus 4 g dieses Salzes und 1 g Keton in ca. 30 ccm Eisessig entstanden bei ruhigem Stehen grosse Kristalle, welche genau den von der Formel $(C_{19}H_{18}O_3)_2 \cdot UO_2 (NO_3)_2$ verlangten Urangehalt aufweisen.

0,1827 g Subst. gaben 0,0524 g U_3O_8 = 24,31 % Uran.

Verbindungen mit mehr als 2 Mol. Keton auf 1 Mol. Urannitrat habe ich nicht erhalten. Das aus einer, einen 4-fachen Ketonüberschuss enthaltenden Lösung gefallene Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

0,4240 g Subst. gaben 0,2562 g Keton = 60,4 % Keton
0,4240 g „ „ „ 0,1136 g U_3O_8 = 22,75 % Uran.

Uranylperchlorat und Dianisalaceton.

Darstellung von Uranylperchlorat:

Ein Uranoperchlorat ist von Rammelsberg[1]) beschrieben worden. Über das entsprechende Uranylsalz habe ich keine Angaben gefunden. Ich erhielt es durch mehrmaliges Abrauchen von Uranylchloridlösungen mit wässriger Überchlorsäure, oder einfacher durch Lösen von Uranoxydhydrat in derselben und durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung. Es ist schwierig, gut ausgebildete Kristalle zu erhalten. Ist eine Lösung durch Erwärmen bis unter den normalen Kristallwassergehalt des Salzes konzentriert, so erstarrt nach dem Erkalten alles zu einer kompakten Masse, während andererseits schon ein geringer Mehrgehalt an Wasser bei der überaus leichten Löslichkeit des Uranylperchlorats jede Kristallisation verhindert. Am leichtesten scheint es bei Gegenwart von freier Überchlorsäure zu kristallisieren. Ich erhielt es in zolllangen, längsgestreiften feinen gelben Nadeln. An der Luft zerfliesst es, im Exsiccator verwittert es. In fast allen Mitteln ist es leicht löslich. Bei ca. 70° schmilzt es in seinem Kristallwasser, welches bei 150° etwa zur Hälfte entweicht.

Doppelsalze mit Alkaliperchloraten scheint es, gemäss der grossen Löslichkeitsunterschiede, nicht leicht zu bilden. Ich wandte Kalium-, Natrium- und Ammoniumperchlorat an, erhielt aber stets Kristallisationen der unveränderten, höchstens durch Beimischung etwas gelbgefärbten Alkalisalze.

---

1) Poggendorfs Annalen. 59.

Da eine Gewichtskonstanz des Salzes im Exsiccator nicht zu erreichen ist, wurde das mehrmals aus Wasser umkristallisierte Salz im offenen Wägegläschen im Exsiccator gelassen und analysiert, sobald sich die ersten Spuren von Verwitterung eben erkennen liessen. Uran bestimmte ich, wie gewöhnlich, durch Glühen der Substanz, die Perchlorsäure führte ich durch längeres Schmelzen mit Natron in Chlorid über.

Analysen:

0,4408 g Subst. gaben 0,2088 g U_3O_8 = 40,15% Uran
0,2918 g „ „ 0,1379 g „ = 40,09% „
0,4319 g „ „ 0,2038 g „ = 40,03% „
0,4158 g Subst. gebrauchten 19,76 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_4$
— 6,00 ccm „ n Rhodan
= 13,76 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
entsprechend 11,75% Chlor.
0,7602 g Subst. gaben 0,3741 g AgCl = 12,17% Chlor.

Berechnet für $UO_2(ClO_4)_2 + 7\,H_2O$:
Uran = 40,05%; Chlor = 11,96%.

Uranylperchlorat und Dianisalaceton

geben beim Vermischen ihrer Eisessiglösung einen sofortigen Farbenumschlag nach dunkelrot, ein Niederschlag entsteht, selbst bei ziemlicher Konzentration, erst nach einigem Stehen.

Ein Additionsprodukt vom gewöhnlichen Molekularverhältnis erhielt ich aus 1 g Keton, 2 g Uransalz (Verh. 1:1) und ca. 30 ccm Eisessig. Im Verlauf einer Nacht hatte es sich in dunkelroten, rautenförmigen Blättchen abgesetzt. Von Wasser und Alkohol wird es zersetzt, aus Eisessig kann es umkristalliert werden. Beim Erhitzen verpufft es heftig, ohne vorherige Anzeichen, weswegen eine Uranbestimmung in der üblichen Weise nicht möglich ist. Sie gelingt aber durch vorsichtiges Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure.

Analyse:

0,2355 g Subst. gaben 0,1353 g Keton = 56,48% Keton
0,2355 g „ „ 0,0634 g U_3O_8 = 22,84% Uran.

Umkristallisiert:

0,4275 g Subst. gaben 0,1126 g U_3O_8 – 22,35% Uran.
Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)\,UO_2(ClO_4)_2$:
Keton = 55'58%; Uran = 22,54%.

Schon hier zeigt sich eine auffallend hohe Prozentzahl für Keton, die sich bei anderen Produkten, die bei Anwendung von relativ weniger Uransalz erhalten worden waren, noch steigerten. Durch beigemengtes Keton, welches sich unter dem Mikroskop leicht erkennen lässt, waren die Präparate nicht verunreinigt.

Dass sich höchst mannigfaltige Produkte aus Dianisalaceton und Uranylperchlorat bilden können, bemerke ich, als ich bei der Darstellung grösserer Mengen von Anlagerungsprodukt in konzentrierter Lösung arbeitete. Ich konnte nicht weniger wie vier verschiedene, durch ihre Kristallform und Farbe kenntliche Verbindungen unterscheiden, deren Trennung und Analyse allerdings nur unvollkommen gelungen ist, da sie teilweise nur in geringer Menge nebeneinander entstehen und recht labil sind. Es sind die folgenden:

1. Orangerote, feine, seidige Nädelchen;
2. Hellrote kleine Prismen;
3. Schwarzrote schmale Blättchen oder Nadeln,
4. Schwarzrote rhombenförmige Blättchen.

Verbindung 1 habe ich nie allein beobachtet, sondern meist aufgewachsen auf 3 oder 4. Durch Abschlämmen konnte ich eine rohe Sonderung der sich schwer absetzenden Nädelchen von der, in der Hauptmenge vorhandenen, schwarzen Nadeln und Blättchen erreichen. Die Analyse der, noch durch 3 und 4 verunreinigten Substanz ergab einen grossen Ketongehalt.

0,1880 g Subst. = 0,1303 g Keton = 69,29 % Keton
0,1880 g „ = 0,0324 g U_3O_8 = 14,85 % Uran =
Perchlorrat 29,22 %
98,51 %

Verh. 1 Uran : 4 Keton würde verlangen:
71,5 % Keton und 28,5 % Uranylperchlorat.

Ich habe das Auftreten dieser Verbindung immer beobachten können, wenn ich durch hinreichende Konzentration der Lösung für rasche Kristallisation gesorgt hatte, ziemlich unabhängig von der relativen Menge der Komponenten. Vergeblich suchte ich sie durch Dianisalacetonüberschuss rein zu erhalten. Immer kristallisierten Ketonärmere, schwarze Produkte in der Überzahl mit. Allmählich beim Stehen in der Mutterlauge gehen die ketonreicheren Verbindungen in die ketonärmeren über; aus diesem Grunde wahrscheinlich habe ich sie in verdünnter Lösung bei langsamer Kristallisation nicht entdecken können.

Verb. 2 habe ich bei teilweisen Verdunsten einer von 1,3 und 4 abfiltrierten Lösung von 3 g Keton und 2 g Perchlorat in 60 ccm Eisessig erhalten. Die Prismen machten einen völlig einheitlichen Eindruck. Die Uranbestimmung verunglückte und konnte aus Substanzmangel nicht wiederholt werden.

0,1703 g Subst. gaben 0,1306 g Keton = 76,7 % Keton.

Eine Verbindung von der Formel $(C_{19}H_{18}O_3)_6\,UO_2(ClO_4)_2$ würde 78,96 % Keton verlangen.

Verb. 3 scheint sich als direktes Umwandlungsprodukt von 1 zu bilden. Welches Molekularverhältnis ihr zukommt, habe ich nicht ermitteln können, da sie sich nur in Mischung mit 4 erhalten habe; jedenfalls muss sie Uran und Keton in einem grösseren Verhältnis als 1 : 2 enthalten.

4 endlich scheint sich aus 3 zu bilden. Eine frische Kristallisation (a) enthielt nach dem Verschwinden von 1 vorwiegend Nadeln (b); nach 14tägigem Stehen in der Mutterlauge waren diese in Blättchen (c) übergegangen.

Durch analytische Verfolgung des Vorganges konnte ich eine Abnahme des Keton- und proportionale Zunahme des Urangehaltes konstatieren.

a) 0,2645 g gaben 0,0633 g U_3O_8 = 20,30 % Uran
b) 0,4640 g „ 0,2776 g Keton = 59,71 % Keton
0,4649 g „ 0,1123 g U_3O_8 = 20,48 % Uran
= 40,33 % Perchlorat
100,04

c) 0,8474 g gaben 0,5000 g Keton = 58,96 % Keton
0,8474 g „ 0,2133 g U_3O_8 21,37 % = 42,04 % Perchlorat
100,00

Die in zahlreichen Versuchen dargestellten Produkte, bei denen Uran und Keton in keinem ganzzahligen Verhältnis standen, erwiesen sich bei nachheriger mikroskopischer Untersuchung als Gemische von 3 und 4. Ihr Urangehalt schwankte zwischen 20 und 21,7 %.

1 Dianisalaceton-1 Perchlorsäure.

Beim Eingiessen von Perchlorsäuredihydrat in Dianisalaceton-Eisessiglösung scheidet sich sofort ein schwarzer blättriger Niederschlag ab, der sich beim Aufbewahren zersetzt.

0,3940 g verbrauchten 8,9 Baryt vom Faktor 0,1133
entsprechend 25,25 % Perchlorsäure.
Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)HClO_4$: Perchlorsäure = 25,36 %.

Uranylsulfat und Dianisalaceton.

Beim Uransulfat verrät sich die Anlagerungstendenz durch die rote Farbe, die beim Verreiben des wasserhaltigen Salzes mit Dianisalaceton auftritt. Ein Anlagerungsprodukt zu isolieren, gelang mir indessen nicht, hauptsächlich wohl wegen der absoluten Unlöslichkeit des Sulfats in allen organischen Mitteln. Seine Suspension in alkoholischer und ätherischer Ketonlösung verändert sich garnicht; eine Eisessigketonlösung färbt sich infolge spurweis abgespaltener

Schwefelsäure rot, ohne dass sich das Uransulfat äusserlich verändert. Auf Zusatz von wässrigem Uransulfat zu Dianisalaceton-Eisessig fallen gelbe, schleimige Massen, ebenso auf Zusatz von Schwefelsäure zu Uranacetat und Keton in Eisessig.

Wässrige Schwefelsäure

(1 : 1) verhält sich gegen Dianisalaceton bei An- und Abwesenheit von Uransulfat gleich. Beim Kochen geht Keton mit roter Farbe in Lösung, beim Abkühlen kristallisiert es grösstenteils wieder aus, frei von Uran.

Die Additionsspannung zwischen Dianisalaceton und Uransulfut ist demnach nur gering.

Uranyloxalat und Dianisalaceton.

Uranyloxalat ($UO_2C_2O_4+3\,HO_2$) ist in Eisessig nahezu unlöslich. Auch die Gegenwart freier Oxalsäure, welche seine Löslichkeit in Wasser bedeutend steigert, ist ohne Einfluss. Trotzdem reagiert es mit Dianisalaceton, wenn auch nur langsam.

1 Dianisalaceton-1 Uranyloxalat.

In Dianisalaceton-Eisessiglösung suspendiert es Uranoxalat, setzt sich rasch unverändert zu Boden. Aber schon nach wenigen Minuten färbt es sich unter Volumvergrösserung rötlich, nach einer Stunde etwa ist es lebhaft rot. Die Reaktion ist so nur oberflächlich und muss durch Schütteln oder Kochen beendet werden. Selbst bei Anwendung eines grossen Ketonüberschusses war das Verhältnis von 2 Keton auf 1 Uran nicht zu erreichen; die Reaktion blieb bereits stehen, nachdem das Oxalat 1 Molekül Keton aufgenommen hatte. Ob andererseits in den uranreicheren Präparaten Verbindungen oder nur Gemische vorliegen, konnte ich bei der Unlöslichkeit der Verbindungen nicht entscheiden.

1 g feingepulvertes Oxalat in eine heisse Lösung von 2,2 g Keton und 25 ccm Eisessig eingetragen und über

Nacht stehen gelassen, gaben ein Additionsprodukt, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Stangenkali 42,57 % Uran enthielt.

0,3043 g Subst. gaben 0,1519 g U_3O_8 = 42,57 % Uran.
Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3) . UO_2C_2O_4$: Uran = 36,56 %
„ „ $(C_{19}H_{18}O_3) . 2\,UO_2C_2O_4$: Uran = 47,18 %.

Die gleichen Mengen Uransalz und Keton in 75 ccm Eisessig 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, ergaben ein Produkt folgender Zusammensetzung:

0,2100 g Subst. gaben 0,0912 g U_3O_8 = 36,76 % Uran
1,070 g „ „ 0,472 g Keton = 44,1 %.
Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)$ $(UO_2C_2O_4)$: Keton = 45,2 %

7 g Keton und 3 g Oxalat in 100 ccm Eisessig 3 Tage lang kalt geschüttelt gaben ein Produkt mit 35,56 % Uran.

0,2285 Subst. gaben 0,0958 g U_3O_8 = 35,56 g Uran.

In der Erwartung, dass Uranoxalat, welches sich in Gegenwart des Ketons erst bildet, leichter mit diesem reagieren würde als das fertige Salz, und auf diese Weise vielleicht ketonreichere Verbindungen eingehen würde, gab ich zu einer heissen Lösung von 1 g Salz und 2,1 g Keton (Mol. Verh. 1 : 3) 0,3 g Oxalsäure in Eisessig. Der sofort ausgefallene, äusserst feinpulverige Niederschlag enthielt aber mehr Uran, als dem Mol-Verhältnis 1 : 1 entsprach.

0,2100 Subst. gaben 0,0954 g U_3O_8 = 38,62 % Uran.

Die Bildung des schwerlöslichen Oxalats scheint also schneller von statten zu gehen, als die des Additionsproduktes.

Die auf die verschiedenen Arten erhaltenen Anlagerungsprodukte sind sich äusserlich fast gleich, trotz verschiedener Zusammensetzung. Sie bestehen aus hellroten, amorphen Körnchen, die sich in der Flüssigkeit nur langsam absetzen, schlecht zu filtrieren und auszuwaschen sind. Auf Ton trocknen sie zu braunen Krusten ein, die sich zu hellroten,

hygroskopischen Pulvern verreiben lassen. Eine vollständige Entfernung des adsorbierten Eisessigs ist kaum möglich.

Von allen organischen Lösungsmitteln wird es kaum gelöst oder beeinflusst. Stundenlanges Kochen mit Alkohol zersetzt es nicht. Auch verdünnte Salzsäure, die Uranyloxalat leicht auflöst, wirkt selbst bei Wasserbadtemperatur nur langsam und unvollständig ein. Dies Verhalten ist in allgemeinen A-Verbindungen nicht eigentümlich. Es ist wohl hauptsächlich aus der komplexbildenden Fähigkeit der Oxalsäure zu erklären, und findet sich bei zahlreichen anorganischen Doppeloxalaten wieder.

Durch Alkalien und Ammoniumkarbonat tritt sofortige Zersetzung ein.

Uranacetat und Dianisalaceton.

Lösungen des Ketons in Eisessig sind im Gegensatz zu alkoholischen oder ätherischen lebhaft gefärbt. Dies deutet darauf hin, dass in der Lösung eine unbeständige Verbindung des Ketons mit dem Eisessig vorliegt, deren Isolierung mir nicht gelungen ist. Ebenso aber, wie das leicht zersetzliche Dianisalaceton-Hydrochlorid bei Ersatz des Säurewasserstoffs durch Uranyl in eine relativ beständige Verbindung übergeht, liess sich auch vermuten, dass trotz der Nichtisolierbarkeit einer Essigsäureverbindung sich eine solche mit essigsaurem Uranyl würde darstellen lassen, umsomehr, da sich eine Mischung von Uranacetat und Dianisalaceton beim Verreiben deutlich rötete.

Die Bildungstendenz eines Anlagerungsproduktes scheint indessen nur ziemlich gering zu sein. Festes Uranacetat ($UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O$), das in kaltem Eisessig sehr schwer, in heissem leichter löslich ist, verändert sich weder beim Stehen noch beim Kochen in Dianisalacetonlösungen. Da-

gegen erhielt ich beim Erkalten Uranacetat-gesättigter Lösungen eine bisher unbekannte Verbindung, ein

saures Uranylacetat
der Formel $UO_2C_2H_3O_2 \cdot 2\,C_2H_4O_2 \cdot 2\,H_2O$.

welches sich stets bildet durch Lösen von Uranylacetat in kochendem Eisessig und Abkühlen der filtrierten Lösung auf Zimmertemperatur. Es kristallisiert in grossen gelbgrün fluoreszierenden Prismen, welche zwischen gekreuzten Nikols zu sämtlichen Kanten schief auslöschen und deshalb vermutlich dem triklinen System angehören. Es ist nur bei Gegenwart von Eisessig beständig. Es riecht stark nach Essigsäure und verwittert an der Luft, schneller noch im Exsiccator, zu einer gelben Masse von gewöhnlichem Uranylacetat. Eine Gewichtskonstanz war demnach nicht annähernd zu erreichen. Die Analysenresultate differierten anfangs beträchtlich, je nach dem Alter des Präparats. Leidlich übereinstimmende Zahlen erhielt ich bei der Analyse frischer grosser Kristalle, die durch Schlämmen von anhaftendem Kristallmehl befreit und zwischen Filtrierpapier getrocknet waren. Die Essigsäure wurde durch Phosphorsäure überdestilliert und mit $^1/_{10}$ n Barytwasser titriert.

Analysen:

0,1546 g Subst. gaben 0,08025 g U_3O_8 = 44,03 % Uran
0,3706 g „ „ 0,1922 g „ = 43,98 % „
0,4282 g „ „ 0,2217 g „ = 42,92 % „
0,6480 g „ „ 0,3366 g „ = 44,0 % „
Mittel = 43,98 % Uran.

0,4205 g Subst. brauchten 31,24 ccm $^1/_{10}$ n $Ba(OH)_2$ = 44,62 % Essigsäure
0,2909 g „ „ 21,48 ccm „ n „ = 44,37 % „
0,6864 g „ „ 50,66 ccm „ n „ = 44,29 % „
Mittel = 44,43 % Essigsäure.

Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,C_2H_4O_2 \cdot 2\,H_2O$.
Uran = 43,80 %; Essigsäure = 44,08 %.
Berechnet für $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,C_2H_4O_2 \cdot 1\,H_2O$.
Uran = 45,30 %; Essigsäure = 45,58 %.

Auch in Eisessig ist das Salz nur bei niedriger Temperatur beständig. Bei 60—70° tritt Zerfall der Kristalle

unter intensiver Gelbfärbung ein. Gleichzeitig geht eine grössere Menge des vorher fast unlöslichen Acetats in Lösung. Vermutlich findet bei dieser Temperatur die Umwandlung in das gewönliche Acetat statt.

Die Verbindung lässt sich ihrer Formel nach in dreifacher Weise auffassen, nämlich als Uranylacetatessigsäure, als Uranacetat mit Kristallessig, und als Salz des sonst unbekannten 4 wertigen Restes UO mit 4 Essigsäureresten; es wäre dann zu schreiben $UO(CH_3Co_2)_4+3\,H_2O$. Diese letzte Auffassung scheint mir die wahrscheinlichste zu sein. Im Sinne der ersten Auffassung wären nämlich Doppelsalze vom Typ $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,Me^I C_2H_3\,O_2$ zu erwarten, während sie tatsächlich eine andere Zusammensetzug haben, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 1Me^I C_2H_3O_2$. Die zweite Auffassung würde eine Änderung des Kristallwassergehaltes gegenüber dem gewöhnlichen Acetat voraussehen lassen. Er ist aber in beiden Fällen der gleiche.

1·Dianisalaceton·1 Uranylacetat·1 H_2O.

Die Darstellung eines Anlagerungsproduktes gelang mir schliesslich bei Anwendung eines grossen Ketonüberschusses (4—6 Mol.) und erhöhter Temperatur. Ich löste das Keton in der gesättigten Acetatlösung in der Siedehitze und destillierte einen Teil des Eisessigs ab, bis sich an den Wänden des Gefässes bräunliche Krusten abschieden. Die durch ein Faltenfilter gegossene Lösung wurde im Exsiccator erkalten gelassen, wobei das Additionsprodukt in roten Körnern, vermischt mit Dianisalaceton, auskristallisierte. Abgesaugt und durch Waschen mit Eisessig vom Keton befreit, enthielten die so dargestellten Substanzen stets zu viel Essigsäure und zu wenig Keton, was auf eine Verunreinigung mit dem oben beschriebenen sauren Acetat schliessen liess, umsomehr, da die Präparate nach einiger Zeit deutliche Verwitterungserscheinungen zeigten. Indessen

liessen die Analysen ein ungefähres Verhältnis von Uran Keton wie 1 : 1 erkennen.

Da sich eine Trennung des Additionsproduktes von mitkristallisiertem Acetat nicht ausführen lässt, letzteres sich dagegen nur langsam und bei Zimmertemperatur bildet, so konnte ich durch fraktionierte Kristallisation bei mässiger Wärme ein acetatfreies Anlagerungsprodukt gewinnen. Durch wiederholtes Auskochen mit Eisessig von anhaftendem Keton befreit, bestand es aus ziegelroten, im durchfallenden Licht gelben, prismetischen Kristallen mit blau spiegelnden Flächen. Die Analyse ergibt einen qualitativ nicht nachweisbaren Gehalt von 1 Mol. Kristallwasser.

0,1529 g Subst. gaben 0,0614 g U_3O_8 = 34,07 % Uran
0,2307 g „ „ 0,0925 g „ = 34,01 % „

Berechnet für $(C_{19}H_{18}O_3)\,UO_2(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$: U = 34,05 %.
Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3 \cdot UO_2(C_2H_3O_2)_2$: U = 34,97 %.

Verbindungen des Dianisalcyklopentanons.

Ich liess Uranylchlorid und Uranylnitrat auf Dianisalcyklopentanon einwirken und erhielt mit beiden Anlagerungsprodukte.

Der Ersatz der offenen Kohlenstoffkette im Dianisalaceton durch den Ring des Adipinketons bedingt keine Änderung in dem Verhältnis von Keton: Urnasalz, dagegen veranlasst er eine Vertiefung der Farbe gegenüber den Dianisalacetonverbindungen. Die geringe Löslichkeit des Ketons findet sich in den Additionsprodukten in verstärktem Masse ausgeprägt, deren Reinigung durch Umkristallisieren aus diesem Grunde kaum möglich ist. Durch Alkohol wird die Verbindung mit Uranylchlorid langsam, das Nitrat sehr rasch gespalten.

2 Dianisalcyklopentanon-1 Uranylchlorid

entsteht beim Vermischen verdünnter Eisessiglösungen von 3,2 g Keton und 2 g Uranylchlorid augenblicklich in Form eines feinkristallinischen, dunkelroten Niederschlages.

0,1646 g Subst. gaben 0,0465 g U_3O_8 = 23,96 % Uran,
für $(C_{21}H_{20}O_3)_2\,UO_2Cl_2$ berechnet: Uran = 24,34 %.

2 Dianisalcyklopentanon-1 Uranylnitrat

kristallisiert aus Lösungen der Komponenten in kupferglänzenden Blättchen.

0,2106 g Subst. gaben 0,0572 g U_3O_8 = 23,04 % Uran,
für $(C_{21}H_{20}O_3)_2\,UO_2(NO_3)_2$ berechnet: Uran = 23,07 %.

Verbindungen des Dibenzalacetons.

Ich versuchte Dibenzalaceton mit Uranylchlorid, -bromid, -nitrat, -oxalat und -sulfat zu verbinden. Mit Uransulfat reagierte es nicht; mit Uranyloxalat entstand ein gelbes, unlösliches Produkt, das seiner Unlöslichkeit wegen nicht analysiert wurde.

2 Dibenzalaceton-1 Uranylchlorid-2 Essigsäure.

4,7 g Keton und 4 g Uranylchloridhydrat in zusammen 150 ccm Eisessig kalt zusammengegossen, geben eine dunkelgelbe Lösung, aus der nach kurzer Zeit in glänzenden orangegelben Blättchen das Additionsprodukt auskristallisiert. (Unter dem Polarisationsmikroskop in diagonaler Richtung auslöschende Rhomben, oder sechsseitige Blättchen). Die Verbindung enthielt im Gegensatz zu allen vorher erwähnten chemisch gebundene Essigsäure, die ihr durch längeres Stehen im Vacuum nicht entzogen werden konnte. Bei gelindem Erwärmen konnte die Säure durch den Geruch leicht wahrgenommen werden. Zur Identifizierung wurde die Substanz mit Wasser zerlegt, das Filtrat mit einigen Tropfen

Alkali eingedampft und mit dem Rückstand die Essigester- und Kakodylreaktion ausgeführt.

Bei der quantitativen Analyse verfuhr ich zur Uran-, Chlor- und Keton-Bestimmung wie gewöhnlich. Die Essigsäure, deren titrimetrische Bestimmung neben Salzsäure bei Gegenwart von Uran nicht ausführbar ist, trennte ich von dieser durch Destillation mit Phosphorsäure bei Gegenwart von Natriumphosphat. Ein Überdestillieren von Salzsäure tritt erst ein, wenn durch zunehmende Konzentration der Phosphorsäure die Temperatur im Destillierkolben 104—105° beträgt. (Thermometer in der Flüssigkeit.) Unterhalb dieser Temperatur geht nur Essigsäure über. Die Bestimmung führte ich unter Anwendung von ca. 30 ccm Phosphorsäure von 25% und 3 ccm Natriumphosphatlösung in der bei Ammoniakdestillation gebräuchlichen Anordnung aus. Nur war durch den Stopfen des Destillationskolbens ein Thermometer und ein Hahntrichter eingeführt, damit durch Nachfüllen von Wasser die richtige Konzentration eingehalten werden konnte. Die übergegangene Essigsäure titrirte ich mit $^1/_{10}$ n Barytwasser.

Analysen:

0,2108 g Subst. gaben 0,0639 g U_3O_8 = 25,78% Uran
0,1982 g „ „ 0,0596 g „ = 25,59% „
0,2329 g Subst. verbrauchten 19,76 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
— 14,68 ccm „ n Rhodan
= 5,08 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ = 7,73% Chlor.
0,3348 g Subst. gebraucht. 7,554 ccm $^1/_{10}$ n $Ba(OH)_2$ = 13,54% Essigsäure
0,3996 g „ „ 8,407 ccm „ n „ = 12,62% „
0,3937 g „ „ 8,167 ccm „ n „ = 12,46% „
0,3937 g Subst. gaben 0,200 g = 50,8% Keton.

Berechnet für $(C_{17}H_{14}O)_2UO_2Cl_2 . 2\,C_2H_4O_2$:
Uran = 25,68%; Keton = 50,6%; Chlor = 7,63%; Essigsäure = 12,91%.

Durch Erhitzen auf 120° wird alle Essigsäure ausgetrieben. Ebenso wird sie durch absoluten Äther und Benzol entzogen, doch entziehen diese Mittel der Verbindung auch einen Teil des Ketons. Ein mit Benzol digeriertes Präparat enthielt 33,50% Uran.

0,0825 g = 0,0326 g U_3O_8 = 33,50% Uran.

Alkohol zersetzt bereits in der Kälte leicht, ebenso natürlich Wasser.

Für die Funktion und Stellung der beiden Essigsäuremoleküle in der Verbindung ist aus ihrem Verhalten kein Schluss zu ziehen. Die der Formel nach mögliche Auffassung als Additionsprodukt von Uranacetat an Dibenzalaceton A-hydrochlorid, deren Bildung die Eisessiglösung wohl zuliesse, ist im Hinblick auf die verhältnismässig leichte Abspaltbarkeit der Essigsäure zu verwerfen. Einer Anlagerung an der Doppelbindung nach Art A widerspricht die Farbe der Verbindung, welche dann dunkler sein müsste, als die des (unten beschrieben) essigfreien Additionsproduktes, während sie tatsächlich ein wenig heller ist. Gegen eine Anlagerung nach Art B spricht wieder die leichte Abspaltbarkeit, abgesehen davon, dass B-Verbindungen von Sauerstoffsäuren sonst nicht bekannt sind. — Ob in der Bezeichnung „Kristallsäure" eine Erklärung liegt, mag dahingestellt sein; sie würde speziell den rein molekularen Charakter der Verbindung betonen und Beziehungen zu andern „Kristall"-verbindungen, z. B. den Hydraten, voraussetzen.

Dass solche Beziehungen wirklich statthaben, zeigt ihr Verhältnis zu der essigfreien Verbindung.

2 Dibenzalaceton-1 Uranylchlorid.

4,7 g Keton und 4 g Uranylchlorid in zusammen ca. 30 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, lieferten beim Zusammengiessen augenblicklich eine Kristallisation, die makroskopisch und mikroskopisch kaum von der vorigen zu unterscheiden ist. Die Analyse ergab die Abwesenheit von Essigsäure.

0,6436 g Subst. verbrauchten 0,1 ccm $^1/_{10}$ n $Ba(OH)_2$.
0,6436 g Subst. gaben 0,376 g Keton = 57,7 % Keton
0,3025 g „ „ 0,1029 g U_3O_8 = 29,54 % Uran.
Berechnet für $(C_{17}H_{14}O)\,UO_2Cl_2$:
Uran = 29,46 %; Keton = 57,7 %.

Die Verbindung war noch warm abgesaugt und mit etwas heissem Eisessig gewaschen worden. Im Filtrat

kristallisierte nach dem Erkalten wieder die essighaltige Verbindung aus.

Es herrscht also bezüglich der Essigsäureaufnahme die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur wie bei anderen Verbindungen bezüglich des Krystallwassers. Bei niederer Temperatur sind höhere Hydrate bezw. Acetate stabil als bei höherer. Während aber ein bei höherer Temperatur erhaltenes wasserarmes Hydrat auf niedere Temperatur gebracht, sich rasch in die bei dieser beständige Modifikation umsetzt, besonders bei Gegenwart einer kleinen Menge des betreffenden Hydrats, habe ich einen analogen Vorgang bei den beiden Ketonverbindungen nicht mit Sicherheit bemerken können. Vielleicht gehören, der geringen Löslichkeit entsprechend, lange Zeiträume zu dieser Umwandlung.

Unterscheidung beider Verbindungen.

Bei der äusserlichen Ähnlichkeit der beiden Dibenzalacetonverbindungen ist es, besonders bei frisch dargestellten, noch feuchten Präparaten oft nicht möglich, Verbindungen mit gebundener Essigsäure von solchen, denen sie nur mechanisch anhaftet, zu unterscheiden. Die Zersetzung indessen, der beide Verbindungen im Sonnenlicht unterworfen sind (S. 87 ff.), lässt sie sicher unterscheiden. Diese geht bei dem Kristallacetat um so viel rascher vor sich, dass von 2 gleichzeitig exponierten Präparaten dieses bereits völlig zerfallen ist, während das andere kaum Verwitterungserscheinungen aufweist.

2 Dibenzalaceton-1 Uranylchlorid-2 Chlorwasserstoff.

Gegen Chlorwasserstoffgas verhalten sich beide Formen verschieden. Beim Überleiten desselben über die trockenen Präparate wurde nur das Kristallacetat verändert. Unter teilweisem Verlust von Essigsäure, durch deren Austritt aus dem Molekühl die Masse feucht und klumpig wurde, färbte

es sich unter Aufnahme von Salzsäure intensiv rot; als ich aber, durch langsames Erwärmen bis 100° die Verflüchtung der Essigsäure erleichtern wollte, kehrte die ursprüngliche Farbe zurück und schlug, als ich nach Wiederabkühlung das Überleiten fortsetzte, nicht mehr in Rot um. Eine Salzsäureanlagerung hatte nicht stattgefunden.

0,2543 g Subst. gaben 0,0885 g U_3O_8 = 29,52 % Uran
0,2856 g „ „ 0,160 g Keton = 56,2 % Keton.
0,2856 g Subst. brauchten 9,88 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
— 2,944 ccm „ n Rhodan
= 6,966 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ = 8,67 % Chlor
Mol. Verh. U : Cl : Keton = 1 : 1,97 : 1,94.

Das anfangs gebildete Additionsprodukt gibt also beim Erwärmen seinen Chlorwasserstoff leicht ab.

Es liess sich nach diesem erwarten, dass die essigfreie Verbindung mit trockenem Chlorwasserstoff garnicht reagieren werde, was durch den Versuch bestätigt wurde. Nach 14-tägigem Verweilen im langsamen Chlorwasserstoffstrom, anfangs bei 15°, später bei Zimmertemperatur, hatte im Präparat nur 1 % Salzsäure addiert.

0,4832 g Subst. gaben 0,2710 g Keton = 56,1 % Keton
0,4832 g „ „ 0,1925 g AgCl = 9,85 % Chlor
0,4832 g „ „ 0,1690 g U_3O_8 = 29,80 % Uran.
(Das bei diesen und den folgenden Versuchen wiedergewonnene Keton war durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigt.)

Die Anlagerung von 2 Molekülen Chlorwasserstoff erreichte ich, wie beim Dianisalaceton, nur bei Gegenwart von Eisessig, und zwar sind, bei Anwendung von Suspensionen, beide Modifikationen (die essighaltige und die essigfreie) additionsfähig. Die Bildung des in lebhaft roten Blättchen kristallisierenden Produktes scheint langsamer vor sich zu gehen als bei der Dianisalacetonverbindung, auch ist es leichter zum Zerfall geneigt. An der Luft raucht es, beim Aufbewahren gibt es ebenfalls Salzsäure ab unter Aufhellung der Farbe, im Exsiccator verlor ein Präparat

über Nacht ca. 6 % Salzsäure. Essigsäure und Äther entziehen den Chlorwasserstoff, Alkohol spaltet es vollständig.

Analyse:

0,2559 g Subst. gaben 0,0800 g U_3O_8 = 26,53 % Uran
0,2510 g „ „ 0,129 g Keton = 51,4 % Keton.
0,2510 g Subst. brauchten 19,76 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
— 8,36 ccm „ n Rhodan
= 11,40 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ = 16,10 % Chlor.

Mol. Verh. U : K : Cl = 1 : 2,00 : 4,08.

Berechnet für $(C_{17}H_{14}O)_2UO_2Cl_2 . 2\,HCl$:
Uran = 27,05 %; Keton = 53,0 %; Chlor = 16,09 %.

Verbindungen in anderen Mengenverhältnissen als 2 Mol. Keton : 1 Mol. Uranylchlorid habe ich nicht darstellen können. Ebensowenig erhielt ich Doppelsalze mit Alkalichloriden.

Uranylbromid und Dibenzalaceton.

2-Dibenzalaceton-1 Uranylbromid-2 Essigsäure und 2-Dibenzalaceton-1 Uranylbromid.

Die gleichen Verhältnisse bezüglich des Kristallessigs liegen bei den Verbindungen des Uranylbromids vor. Ein Kristallacetat entsteht bei Zimmertemperatur, während aus siedender Lösung das einfache Anlagerungsprodukt entsteht.

2,34 g Keton und 2,5 g Uranylbromid in je 40 ccm Eisessig kalt vereinigt, beginnen bald die rautenförmigen Blättchen des Anlagerungsproduktes auszuscheiden. Im polarisierten Licht wie im gewöhnlichen sind sie dem Dibenzalacetonuranylchloridacetat sehr ähnlich, unterscheiden sich nur durch etwas dunklere Farbe von ihm. Die Essigsäure, deren Anwesenheit ich nur qualitativ feststellte, berechnet sich nach dem Urangehalt zu 2 Mol.

0,2811 g Subst. gaben 0,077 g U_3O_8 = 23,35 % Uran.
Berechnet für $(C_{17}H_{14}O)_2UO_2Br_2 . 2\,C_2H_4O_2$: Uran = 23,42 %.

Die qualitative Prüfung der aus siedender Lösung erhaltenen Verbindung liess Essigsäure nicht erkennen.

0,2323 g Subst. gaben 0,0725 g U_3O_8 = 26,46 % Uran.
Berechnet für $(C_{17}H_{14}O)_2 UO_2Br_2$: Uran : 26,55 %.

Die Verbindung unterscheidet sich von der vorigen durch ihre Kristallform, die sich mehr dem Quadrate nähert. Ihre Auslöschung liegt ebenfalls in der Richtung der Diagonalen.

Beide Formen sind lichtempfindlich.

Versuche mit B-Verbindungen des Dibenzalacetons.

Weder mit Dibenzalacetontetrachlorid noch mit -tetrabromid und Uranchlorid resp. -bromid erhielt ich Additionsprodukte. Es stellte sich vielmehr heraus, dass bereits fertig gebildete A-Produkte zerfallen, wenn dem Keton Gelegenheit gegeben ist, anderweitig eine B-Verbindung einzugehen. So schied sich aus Dibenzalaceton-Uranylbromidlösung beim Zutropfen von Brom in Eisessig fast augenblicklich ein weisses Dibenzalacetonbromid aus, das völlig frei von Uran war. Ähnliche Verhältnisse fand ich beim Benzalacetophenon wieder.

Urannitrat und Dibenzalaceton.

2-Dibenzalaceton-1 Urannitrat-2 Essigsäure.

5 g Urannitrat und 4,7 g Keton in je 15 ccm Eisessig geben beim Vereinigen eine lebhafte gelbe, nicht rötliche Lösung, die in der Färbung von der des Chlorids und Bromids verschieden ist. Ebenso ist auch die Farbe des langsam auskristallisierenden Additionsproduktes ein reines Gelb. Es besteht vorwiegend aus länglichen Blättchen, in der Längsrichtung auslöschend. Die quantitative Bestimmung der gebundenen Essigsäure geschah in der S. 86 angegebenen Weise; ihre Trennung von Salpetersäure gelingt noch leichter als von Salzsäure.

0,2171 g Subst. gaben 0,0619 g U_3O_8 = 24,28 % Uran
0,5518 g „ „ 0,267 g Keton = 48,4 % Keton.
0,5518 g Subst. brauchten mit Devardascher Legierung reduziert
59,40 ccm $^1/_{10}$ n H_2SO_4
— 47,59 ccm „ n $Ba(OH_2$
= 11.81 ccm $^1/_{10}$ n H_2SO = 3,00 % Stickstoff.
0,5618 g brauchten 11,59 ccm $^1/_{10}$ n $Ba(OH)_2$ = 12,38 % Essigsäure
0,5592 g „ 11,13 ccm „ n „ = 12,12 % „
0,5592 g „ 0,270 g Keton = 48,3 % „
Berechnet für $(C_{17}H_{14}O)_2\,UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\,C_2H_4O_2$:
Uran = 24,18 %; Stickstoff = 2,86 %; Keton = 47,6 %;
Essigsäure = 12,22 %.

Durch Erwärmen auf 120° ist die Essigsäure zu entfernen, wobei allerdings auch geringe Zersetzung eintritt. Kristallisation in der Siedehitze ist der leichten Oxydation wegen nur unvollständig möglich; die bei einem Versuch erhaltene geringe Menge war aber ebenfalls essighaltig.

Versuche, an das Additionsprodukt Salzsäure anzulagern,

verliefen ergebnislos. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension desselben bildete sich langsam das oben beschriebene 2-Dibenzalaceton, 1-Uranylchlorid-2 Hydrochlorid. Auch auf trockenem Wege wird die Salpetersäure völlig ausgetrieben.

Nach 4 stündigem Überleiten von Chlorwasserstoff enthielt ein Präparat nur noch 0,63 % Stickstoff, das Verhältnis Uran : Chlor : Stickstoff war 1 : 2,97 : 0,49 geworden. $^3/_4$ der ursprünglichen Menge Salpetersäure waren demnach ausgetrieben.

Dibenzaladipinketon.

2-Dibenzaladipinketon-1 Uranylchlorid

entsteht beim Vereinigen heisser Lösungen von 0,85 g Keton und 1 g Uranylchlorid in 40 ccm Eisessig. Es fällt sofort

in ziegelroten kurzen Stäbchen mit schrägen Endflächen, polarisiertes Licht in der Längsrichtung auslöschend.

0,2484 g Subst. gaben 0,0807 g U_3O_8 = 27,34 % Uran.
Berechnet für $(C_{19}H_{16}O)_2 UO_2Cl_2$ = 27,62 % Uran.

Die Substanz ist ebenso wie die Dibenzalacetonverbindung lichtempfindlich. (S. 93.)

Mit Urannitrat konnte ich eine reine Verbindung nicht isolieren. Aus Lösungen von wechselnden Molekularverhältnissen schied sich stets das schwerlösliche Keton unverändert ab. Erst beim Eintragen von festem Urannitrat in eine gesättigte, siedende Keton-Eisessiglösung erhielt ich es in dunkelgelben, kristallinischen Massen, die ich nicht analysierte, weil sie stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigt waren.

Von Alkohol werden beide Verbindungen zerlegt.

Es bestehen hier beim Dibenzalaceton und -adipinketon ähnliche Verhältnisse wie bei den entsprechenden Dianisalketonen, nämlich die Farbvertiefung und die geringere Additionsspannung bei dem Ringketon. Das 2-Dianisaladipinketon-1 Uranylchlorid wird durch Alkohol zerlegt, im Gegensatz zu der Verbindung des offenen Ketons; das Dibenzaladipinketon-Urannitrat ist überhaupt kaum darstellbar.

Dicinnamylidenaceton.

Die Anzahl der addierbaren Halogenwasserstoffmoleküle ist beim Dibenzalaceton die gleiche wie beim Dicinnamylidenaceton,[1]) sie wird also durch die hinzukommenden γ-δ Doppelbindungen nicht vermehrt. Rosenheim und Levi[2]) haben zwar eine vergrösserte Additionsfähigkeit für Eisenchlorid gefunden. Uranylchlorid gegenüber fand ich sie in beiden Fällen gleich.

1) Vorländer und Mumme. B. 36. S. 1470.
2) B. 37, 3661.

2-Dicinnamylidenaceton-1 Uranylchlorid.

2,86 g Keton und 2 g Uranylchlorid in 150 ccm Eisessig schieden augenblicklich ein amorphes braunrotes Produkt aus. Durch Umkristallisieren aus kochendem Eisessig, in dem es wenig löslich ist, erhielt ich es in blauroten Blättchen.

0,2153 g Subst. gaben 0,133 g Keton = 61,8 % Keton
0,2153 g „ „ 0,0664 g AgCl = 7,63 % Cl
0,1356 g „ „ 0,0421 g U_3O_8 = 26,34 % Uran.

Berechnet für $(C_{21}H_{18}O)_2 UO_2Cl_2$:
Uran = 26,11 %; Chlor = 7,78 %; Keton = 62,6 %.

Durch Alkohol wird es zersetzt.

2-Dicinnamylidenaceton-1 Uranylchlorid und Chlorwasserstoff.

Eine Lösung oder Suspension der Verbindung wird beim Einleiten von Salzsäuregas schwarz und undurchsichtig. Nach einigen Tagen hatte sich das Chlorwasserstoffadditionsprodukt in schwarzblauen, undurchsichtigen, beiderseits zugespitzten Prismen abgesetzt. An der Luft und im Exsiccator wurden sie unter Salzsäureverlust bald rötlich. Übereinstimmende Zahlen habe ich nicht erhalten. Sie lagen zwischen 1 und 2 Mol. aufgenommene Salzsäure.

Dicinnamylidenaceton und Urannitrat

gaben ein rotes Anlagerungsprodukt, welches stets durch Keton verunreinigt war.

Anisalbenzalaceton.

Die Verbindungen des Anisalbenzalacetons stehen, wie zu erwarten, in ihrer Farbe zwischen dem entsprechenden Dianisal- und Dibenzalverbindungen.

2-Anisalbenzalaceton-1 Uranylchlorid-2 Essigsäure.

0,5 g Keton und 0,4 g Uranylchlorid in 40 ccm Eisessig treten fast augenblicklich zu dem in roten, 6-seitigen

Blättchen ausfallenden Anlagerungsprodukt zusammen. Der exsiccatortrockene Körper riecht bei gelindem Erwärmen stark nach Essigsäure; der Uranbestimmung zufolge sind 2 Molekühle Kristallessig vorhanden.

0,2543 g Subst. gaben 0,0722 g U_3O_8 entspr. 24,08 % Uran.
Berechnet für $(C_{18}H_{16}O_2)_2\,UO_2Cl_2\,.\,2\,C_2H_4O_2$: Uran = 24,11 %.

2-Anisalbenzalaceton-1 Urannitrat

bildet sich, frei von Essigsäure, beim Verdunsten einer Lösung von 1 g Keton und 1 g Nitrat. Es scheidet sich in hellroten, aus Nädelchen bestehenden Kristallwarzen aus.

0,1557 g Subst. gaben 0,0473 g U_3O_8 = 25,71 % Uran.
Berechnet für $(C_{18}H_{16}O_2)_2\,UO_2\,(NO_3)_2$: Uran = 25,71 %.

Monoanisalaceton.

Die tiefrote Lösung von 1,8 g Keton und 2 g Uranylchlorid schied beim Verdunsten eine geringe Menge schwarzroter Blättchen aus. — 2,8 g Urannitrat und 1,8 g Keton setzten beim Verdunsten ihrer Eisessiglösung rotgelbe, fächerartige Kristalle am Rande der Schale ab.

In beiden Fällen zeigte die Lösung nach einigem Stehen Neigung zum Verharzen.

Aus Monobenzalaceton

und Uransalzen war überhaupt keine Kristallisation zu erzielen. Heisse Lösungen bräunten sich sofort, kalte nach einigen Stunden. Beim Verdunsten hinterblieb ein brauner Lack.

Anisalacetophenon.

2-Anisalacetophonen-1 Uranychlorid-2 Essigsäure.

4 g Uranylchloridhydrat und 5 g Keton (Mol. Verh. 1 : 2) nehmen nach dem Vereinigen ihrer Eisessiglösungen

eine orangegelbe Farbe an. Aus nicht allzu konzentrierter Lösung scheidet sich erst nach einigen Stehen das Additionsprodukt in rötlichgelben Blättchen aus. Sie sind von länglich-4-seitiger Form und diagonaler Auslöschung.

0,4556 g Subst. gaben 0,1357 g U_3O_8 = 25,26 % Uran
0,8990 g „ „ 0,4593 g Keton = 51,09 % Keton.
0,8990 g Subst. brauchten 16,5 ccm Baryt
vom Faktor 0,1135 = 12,51 % Essigsäure.
Berechnet für $(C_{16}H_{16}O_2)_2\,UO_2Cl_2\,.\,2\,C_2H_4O_2$:
Uran = 25,45 %; Keton = 50,78 %; Essigsäure = 12,80 %.

Die Verbindung wird schon durch kaltes Wasser fast augenblicklich zerlegt, ebenso von Alkohol. Absoluter Äther entzieht zunächst die Essigsäure, und von diesem Essigsäure-Äthergemisch wird etwas Keton gelöst. Nach Entfernung aller Essigsäure durch mehrmaliges Ausäthern hinterbleibt ein unlöslicher, roter Rückstand, nur aus Keton und Uranylchlorid bestehend.

0,1598 g Subst. gaben 0,0711 g U_3O_8 = 37,74 % Uran.

Wahrscheinlich ein Gemenge der nicht isolierten essigfreien Verbindung $(C_{16}H_{14}O_2)_2UO_2Cl_2$, mit der nachfolgend beschriebenen.

1 Anisalacetophenon 1 Uranylchlorid.

Dieses bildet sich bereits aus der vorigen Verbindung durch blosses Kochen mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Eisessig. Zur Darstellung vereinigte ich siedend heisse, konzentrierte Lösungen von 2,5 g Keton und 2 g Uranylchlorid, wobei das Produkt in roten Kristallkörnern ausfiel, die noch heiss abgesaugt und mit wenig heissem Eisessig gewaschen wurden. Aus den erkalteten Filtraten schied sich wieder die vorige, orangefarbige Verbindung aus.

0,2321 g Subst. gaben 0,1112 g U_3O_8 = 40,63 % Uran
0,3640 g „ „ 0,1765 g „ = 41,12 % „
0,5933 g „ „ 0,2410 g Keton = 40,6 % Keton
0,5933 g „ „ 0,2923 g AgCl = 12,13 % Chlor.
Berechnet für $(C_{16}H_{14}O_2)\,UO_2\,Cl_2$:
Uran = 41,15 %; Keton : 41,1 %; Chlor = 12,26 %.

Von Wasser und Alkohol wird es zersetzt, von Äther kaum angegriffen.

Es existiert bereits beim Dianisalaceton eine Verbindung vom gleichen Molekülverhältnis 1 : 1, die sich aber durch ihre Existenzbedingungen wesentlich von der Anisalacetophenonverbindung unterscheidet. Bei jener ist das Verhältnis 1 : 1 ein ungewöhnliches, inbezug auf das Keton übersättigtes: es kann nur durch eine hohe Konzentration der anorganischen Komponente erzwungen werden. Bei Verminderung derselben lagert sich das 1 Dianisalaceton-1 Uranylchlorid um in 2 Dianisalaceton - 1 Uranylchlorid, unter Abspaltung von Uranylchlorid. Beim Anisalacotophenon ist es gerade umgekehrt. Auch eine hohe Ketonkonzentration vermag bei hoher Temperatur kein anderes Molekularverhältnis als 1 : 1 herbeizuführen.

Diese Verhältnisse sind insofern sehr interessant, als sie den nach dem Sättigungsgrad der Ketone zu erwartenden gerade entgegengesetzt sind. Bei doppelt ungesättigtem Dianisalaceton liesse sich eine grössere Kapazität voraussehen, als bei dem einfach ungesättigten Anisalacetophenon. Tatsächlich findet das Umgekehrte statt.

Bemerkenswert ist die Bildung des 1 Anisalacetophenon-1 Uranychlorid aus 2 Anisalacetophenon - 1 Uranylchlorid-2 Essigsäure durch Temperaturerhöhung. Es lässt dieses auf eine Zunahme des Additionsvermögens auf seiten des Ketons, auf eine Abnahme auf seiten des Uransalzes schliessen. Einige andere Beobachtungen deuteten auf ähnliches hin. (S. 35.)

2 Anisalacetophenon-1 Uranylchlorid-2 Chlorwasserstoff.

2 Anisalacetophenon - 1 Uranylchlorid - 2 Essigsäure nimmt, wie alle Kristallacetate, bereits in trocknem Zustande Salzsäuregas auf. Nach 8-stündigem Überleiten bei Zimmertemperatur war es in eine braunrote körnige Masse übergegangen, die von noch anhaftender Essigsäure ohne Salz-

säureverlust nicht befreit werden konnte, sodass ich übereinstimmende Analysen nicht erhielt. Beim Aufbewahren wurde das Präparat hellrot und hinterliess nach dem Ausziehen mit absolutem Äther einen Rückstand mit 41,91 Uran.

0,2135 g Subst. gaben 0,1031 g U_3O_8 = 41,91 % Uran.
Berechnet für $(C_{16}H_{14}O_2)\,UO_2Cl_2$: U — 41,15 %.

Es scheint also eine Zersetzung des vielleicht anfangs gebildeten Salzsäureadditionsproduktes in 1 Anisalacetophenon 1 Uranylchlorid und das sehr unbeständige Anisalacetophenonbishydrochlorid A[1]) stattgefunden zu haben, welches letztere durch Äther entfernt werden konnte. — Also auch hier gerade das Umgekehrte wie beim Dianisalaceton.

Eine Suspension von 2 Anisalacetophenon - 1 Uranylchlorid - 2 Essigsäure in Eisessig reagiert nur langsam und unvollständig mit Chlorwasserstoff. Ich konnte deutliche hellrote neben blauroten Kristallen unterscheiden, so dass wohl auch hier die oben vermutete Zersetzung stattgefunden hat. Beim Aufbewahren entstand auch hier unter Abgabe von Salz- und Essigsäure ein rotes Pulver.

Das Hydrochlorid erhielt ich rein beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte, übersättigte Lösung von 3 g Chlorid und 2,5 g Keton (Molekül-Verhältnis ca. 2 : 3) in 50 ccm Eisessig. Es schied sich in dunkelviolettroten Blättchen aus, die rasch abgesaugt und auf Ton gepresst durch 12-stündiges Stehen in einer Chlorwasserstoffatmosphäre von anhaftendem Lösungsmittel befreit wurden. Diese Vorsichtsmassregel war nötig, da Essigsäure Bildung und Zersetzung der Verbindung in gleicher Weise befördert. Das auf diese Weise getrocknete Produkt ist einige Zeit haltbar; in Berührung mit Wasser und organischen Mitteln verliert es leicht seinen Chlorwasserstoff.

---

1) Rolle, Dissertation, Halle 1905.

0,9015 g Subst. gaben 0,4821 g Keton = 53,48 % Keton
0,9015 g „ „ 0,5779 g AgCl = 15,83 % Chlor.
0,9015 g „ „ 0,2829 g U_3O_8 = 26,62 % Uran.
Berechnet für $(C_{16}H_{14}O_2)_2 UO_2Cl_2 . 2 HCl$:
Keton = 53,46 %; Cl = 15,95 %; Uran = 26,75 %.

Es besteht also auch hier die gleiche molekulare Zusammensetzung wie bei Dianisal- und Dibenzalacetonverbindungen. Eine Beziehung zu der Anzahl der Doppelbindungen ist nicht zu sehen.

Das rote 1 Anisalacetophenon - 1 Uranylchlorid wird weder trocken noch bei Essiggegenwart von Chlorwasserstoff beeinflusst.

2 Anisalacetophenon - 1 Urannitrat scheidet sich kristallinisch aus beim Einengen von 2,4 g Keton und 2,5 g Nitrat in 50 ccm Eisessig. Es ist frei von Essigsäure. In der Farbe stimmt es mit 2 Anisalacetophenon - 1 Uranylchlorid - 2 Essigsäure völlig überein.

0,2358 g Subst. gaben 0,0761 g U_3O_8 = 27,37 % Uran.
Berechnet für $(C_{16}H_{14}O_2) UO_2 (NO_3)_2$: Uran = 27,40 %.

Piperonalacetophenon.

Das Piperonalacetophenon verhielt sich insofern abweichend von allen andern untersuchten Ketonen, als die Bildung seines Uranylchloridadditionsproduktes nicht augenblicklich vor sich ging, sondern längere Zeit benötigte.

1 Piperonalacetophenon - 1 Uranylchlorid.

2,5 g Keton und 3 g Uranylchlorid in 30 ccm heissem Eisessig gelöst, liessen beim Abkühlen neben viel unverändertem Keton nur eine geringe Menge Additionsprodukt ausfallen. Nach 3-tägigem Stehen in der Mutterlauge hatte sich aber fast alles in eine rote Kristallmasse verwandelt, in welcher unter dem Mikroskop nur wenig unverändertes Keton aufgefunden wurde. Durch kurzes Aufkochen von diesem befreit, hinterblieb das Anlagerungsprodukt in car-

minroten Körnern. Die dem Anisalacetophenon nahekommende Struktur des Piperonalacetophenons bedingt das Mol. Verh. 1 : 1.

0,2077 g Subst. gaben 0,0973 g U_3O_8 = 39,71 % Uran.
Berechnet für $(C_{16}H_{12}O_3)\,UO_2\,Cl_2$: Uran = 40,18 %.

Mit Urannitrat erhielt ich in überwiegender Menge unverändertes Keton, neben wenig Additionsprodukt. Der leichten Oxydierbarkeit des Ketons wegen war ein Auskochen nicht angängig. Beim Stehen in der Mutterlauge konnte ich keine Zunahme des Additionsproduktes bemerken.

Piperonalaceton

lieferte mit Uranylchlorid eine dunkelrote Lösung, im Exsiccator zu einem Lack eintrocknend. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff setzte sich aus der schwarz gewordenen Lösung ein undeutlich kristalliner Niederschlag allmählich ab, der von Wasser unter Abscheidung eines kohligen Rückstandes zersetzt wurde.

Mit Urannitrat trat auch in der Kälte langsame Oxydation ein, kenntlich an dem Geruch nach Stickoxyden, sowie an der Ausscheidung des sauren Uranylacetats.

Benzalacetophenon.

Uranylchlorid und Benzalacetophenon.

2 Benzalacetophenon 1 Uranylchlorid. Festes Uranylchlorid, konzentrierte Benzalacetophenoneisessiglösung eingetragen, schwillt beim Erhitzen an und verwandelt sich in eine hellgelbe Masse von nicht einheitlicher Zusammensetzung.

Aus einer Lösung von 4,2 g Keton und 4 g Uranylchlorid in 10 ccm Eisessig entsteht beim Reiben mit dem Glasstab ein feinpulveriger Niederschlag, der nach 14-tägigem Verweilen in der Mutterlauge eine kristallinische Struktur annimmt. Beim ruhigen Stehen der Lösung scheiden

sich ganz allmählich (vollständig etwa erst in 3 Tagen) dunkelgelbe, aus rhomboederähnlichen Kristallen bestehende körnige Aggregate ab.

0,2793 g Subst. gaben 0,1047 g U_3O_8 = 31,79 % Uran.
0,2562 Subst. brauchten 19,76 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
— 12,93 ccm „ n Rhodan
= 6,93 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ = 9,45 % Chlor.

Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2UO_2Cl_2$:
Uran = 31,49 %; Chlor = 9,42 %.

Gegen kaltes Wasser ist die Verbindung auffallend beständig. Nach 24-stündiger Digestion hatte ein Präparat erst 5,75 % Chlor abgespalten (0.3003 g verbrauchten 4,873 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$). Es scheint aber keine B-Verbindung vorzuliegen, sondern sich nur um eine unvollständige Benetzung zu handeln. Bereits nach $^1/_4$-stündigem Erwärmen des Rückstandes auf dem Wasserbade hatte das — jetzt geschmolzene — Keton den Rest des Halogens abgegeben. (0,3003 g = 3,147 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ = 3,72 % Chlor, zusammen 9,47 %.) Aus einer alkoholischen Lösung fällt Silbernitrat momentan alles Chlor. Beim Abdunsten einer alkoholischen Lösung kristallisiert reines Keton aus.

Eine Verbindung mit Kristallessig habe ich nicht darstellen können. Bei Winterkälte erhaltene Kristallisationen bestanden aus dem einfachen Additionsprodukt. Auch nach dem Auftauen eingefrorner Präparate konnte ich an diesen keine Veränderung wahrnehmen.

Eine uranreichere, dem Anisalacetophenon entsprechende Verbindung, habe ich beobachtet.

2 Benzalacetophenon, 1 Uranylchlorid und Chlorwasserstoff. Benzalacetophenonhydrochlorid B.

Sehr bemerkenswert ist die Einwirkung von Salzsäuregas auf Benzalacetophenon-Uranylchloridlösungen, bei welcher ich ein Chlorwasserstoffadditionsprodukt an dasselbe erwartete. Nach kurzer Zeit bereits bildeten sich glänzende Blättchen in solcher Menge, dass die Flüssigkeit fast gestand.

Nach dem Absaugen und Auswaschen erwiesen sie sich als chlorhaltig, aber frei von Uran. In wässrigen und alkoholischen Silbernitratlösungen erzeugten sie erst beim Kochen einen Niederschlag. Es lag also das B-hydrochlorid des Benzalacetophenons vor (Smp. 114°, unter Zersetzung). Also auch hier, wie beim Dibenzalaceton (S. 95), verdrängt ein Addend, der in B-Stellung eintritt, einen Addent der Art A. Das Keton kann nicht gleichzeitig nach beiden Arten reagieren.

Uranylnitrat.

2 Benzalacetophenon 1 Uranylnitrat 1 Essigsäure.

4,2 g Keton und 5 g Urannitrat in zusammen 15 ccm Eisessig beginnen meist erst nach einigen Stunden mit der Ausscheidung des Additionsproduktes. Es besteht aus hellgelben Blättchen, die zwischen gekreuzten Nikols in der Längsrichtung auslöschen. Die qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit gebundener Essigsäure. Da die Säure hier nur sehr lose gebunden ist, wurden zur quantitativen Bestimmung frische Präparate verwandt, die auf Ton ausgebreitet, 4 Stunden im Exsiccator gestanden hatten. Verwitterungserscheinungen liessen sich dann noch nicht wahrnehmen.

0,1719 g Subst. gaben 0,0553 g U_3O_8 = 27,29 % Uran.

0,7580 g Subst. brauchten 59,40 ccm $^1/_{10}$ n H_2SO_4
— 41,98 ccm „ n $Ba(OH)_2$
= 17,42 ccm $^1/_{10}$ n H_2SO_4 = 3,21 % Stickstoff.

0,4126 g Subst. brauchten 4,203 ccm $^1/_{10}$ n $Ba(OH)_2$ = 6,13 % Essigsäure

0,8116 g „ „ 10,34 ccm „ n „ = 6,82 % „

0,8116 g Subst. gaben 0,448 g Keton = 48,0 % Keton.

Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2UO_2(NO_3)_2 . 1\ C_2H_4O_2$:

Uran = 27,40 %; Stickstoff = 3,01 %; Keton = 47,8 %; Essigsäure = 7,06 %.

Die Abnahme der Essigsäuremenge im Verhältnis zu der entsprechenden Dibenzalacetonverbindung entspricht der Abnahme der Doppelverbindungen, doch scheint es sich nur um ein zufälliges Zusammentreffen zu handeln, da beim Anisalacetophenon, das dem Benzalacetophenon analog constituiert ist, eine Verbindung mit 2 Molekülen Essigsäure existiert.

2-Benzalacetophenon-1 Urannitrat entsteht freiwillig aus dem vorigen Produkt. Im fest verschlossenen Röhrchen klumpt die Substanz nach wenigen Tagen bereits zusammen, und beim Öffnen macht sich intensiver Essigsäuregeruch bemerkbar. Diese Umwandlung findet im Licht ebenso wie im Dunkeln statt. Nicht einmal unter Eisessig ist die Verbindung haltbar. Die Blättchen verändern allmählich ihr Aussehen und gehen in ein Haufwerk klettenartig verfilzter Nädelchen über, in die essigfreie Verbindung.

0,1678 g Subst. gaben 0,0581 g $U_3O_8 = 29{,}34\,\%$ Uran.
Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2\,UO_2(NO_3)_2$: Uran = 29,42 %.

In der Farbe gleichen sich beide Verbindungen. Überhaupt sind sie makroskopisch schwer zu unterscheiden. Eine sichere Erkennung beider Formen nebeneinander gelingt nur im polarisierten Licht, da die Nadeln, im Gegensatz zu den Blättchen, schief zur Längsachse auslöschen.

Die Existenzbedingungen beider Formen, speziell ihre Beziehung zur Temperatur, konnte ich nicht mit Sicherheit ermitteln. Eine bei 40° hergestellte frische Kristallisation zeigte neben wenig Blättchen im wesentlichen die Form der essigfreien Verbindung. Durch vorsichtiges Erwärmen löste ich sie in der Mutterlauge auf, kühlte rasch auf 14° ab und liess von neuem kristallisieren. Die erwartete Vermehrung der Blättchen konnte ich indessen nicht beobachten. Also ein wesentlicher Unterschied von den Dibenzalacetonverbindungen, die durch Erhitzen bezw. Abkühlen beliebig ineinander übergeführt werden konnten. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurde das Verhältnis der beiden nebeneinander auskristallisierenden Formen zu gunsten der essigfreien verschoben. Ein geringer Wasserzusatz zum Eisessig ist ohne Einfluss auf das Verhältnis beider Formen, ebenso Belichtung. Stärkere Konzentration scheint das Entstehen des Acetats, Verdünnung, die Bildung des einfachen Anlagerungsproduktes zu befördern; aus den durch Eisessig verdünnten Filtraten von den Blättchen setzte sich beim Stehen meist noch eine Kristallisation von Nadeln ab.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich aus konzentrierten Lösungen der Komponenten anfangs eine komplexe Verbindung von Urannitrat, Keton und Essigsäure bildet, die durch Erwärmen und Verdünnen dissociiert.

2 Benzalacetophenon - 1 Urannitratlösung scheidet beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas ebenfalls das uranfreie Benzalacetophenonhydrochlorid B ab.

Benzophenon.

Die geringe Additionsfähigkeit des Benzophenons komplexen Säuren gegenüber haben v. Baeyer und Villiger nachgewiesen. Die gleiche Eigenschaft macht sich auch Uransalzen gegenüber geltend. Verbindungen entstehen zwar, doch sind ihre Molekularverhältnise häufig unbestimmt. Dieses unbestimmte Verhalten des Benzophenons dürfte in der Abwesenheit von Doppelbindungen seine Erklärung finden.

Uranylchlorid und Benzophenon.

1-Benzophenon-1 Uranylchlorid. Eine Lösung von 3,65 g Benzophenon und 4 g Uranylchlorid in 12 ccm Eisessig geben weder in der Wärme, noch in der Kälte, nach Reiben und langem Stehen einen Niederschlag. Erst nach dem Eindunsten im Exsiccator bis zur Sirupkonsistenz entsteht beim Reiben eine massenhafte Ausscheidung mikroskopischer gelber Kriställchen, deren Zusammensetzung bei verschiedenen Versuchen weder unter sich einheitlich war, noch auf einfaches Verhältnis von Uransalz : Keton stimmte.

0,3154 g Subst. gaben 0,1485 g U_3O_8 = 39,94 % Uran
0,1625 g „ „ 0,0846 g „ = 44,86 % „
Berechnet für $(C_{13}H_{10}O)_2 UO_2 Cl_2$: Uran = 33,81 %
$(C_{13}H_{10}O) UO_2 Cl_2$: Uran = 45,56 %.

Eine Lösung von obigen Gewichtsmengen liess ich im Exsiccator stehen, ohne die Kristallisation künstlich hervorzurufen. Aber auch so erhielt ich kein einheitliches

Produkt. Nach etlichen Tagen begann an den Wänden und am Boden des Gefässes eine reichliche Abscheidung rhomboëderähnlicher Kristalle, die ich ihres verschiedenen Aussehens halber getrennt sammelte und analysierte.

a) Kristalle vom Rand der Schale:
0,2771 g Subst. gaben 0,0973 g U_3O_8 = 29,80 % Uran.
b) Kristalle vom Boden der Schale:
0,3706 g Subst. gaben 0,1924 g U_3O_8 = 45,06 % Uran.

Die letzte Zahl würde annähernd mit der von der Verbindung $(C_{13}H_{10}O)$ UO_2Cl_2 geforderten übereinstimmen. Die Reindarstellung wird durch die geringe Löslichkeitsdifferenz des Benzophenons und seines Anlagerungsproduktes erschwert.

Die geringe Löslichkeit des Uranylchlorids in geschmolzenem Benzophenon vereitelte die Versuche zur Darstellung eines Anlagerungsproduktes ohne Lösungsmittel. 2 g Uranylchlorid und 3 g Keton sonderten sich nach dem Schmelzen in 2 Schichten, von denen die untere aus Uranylchlorid bestand. Durch stärkeres Erhitzen (150°) und Umrühren, wobei Wasser- und saure Dämpfe entwichen, entstand eine durch ausgeschiedene dunkelgelbe Flocken undurchsichtige Schmelze. Nach dem Erkalten liessen sich in derselben auch gelbe, kristallinische Produkte erkennen, doch war deren Isolierung nicht möglich.

Beim Umkristallisieren von 1 Benzophenon - 1 Uranylchlorid aus Alkohol schied sich anfangs reines Keton aus.

Uranylnitrat und Benzophenon.

2 Benzophenon - 1 Uranylnitrat habe ich trotz seiner leichten Löslichkeit in Eisessig rein erhalten. Es scheidet sich aus der eingedunsteten Lösung von 3,65 g Keton und 5 g Nitrat langsam in derben, gelbgrünfluoreszierenden Kristallen mit unscharfen Kanten aus.

0,2766 g Subst. gaben 0,1021 g U_3O_8 — 31,31 % Uran
0,704 g „ „ 0,331 g Keton = 47,0 % Keton
0,689 g „ „ 0.328 g „ = 47,8 % „
0,7314 g Subst. brauchten 39,60 ccm $^1/_{10}$ n H_2SO_4
— 19,65 ccm „ n $Ba(OH)_2$
= 19,95 ccm $^1/_{10}$ n H_2SO_4 = 3,82 % Stickstoff.
Berechnet für $(C_{13}H_{10}O)_2\,UO_2(NO_3)_2$:
Uran = 31,57 %; Keton = 48,3 %; Stickstoff = 3,71 %.

In der molekularen Zusammensetzung beider Verbindungen liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei den Hydraten des Uranylchlorids und -nitrats. Urannitrat verbindet sich mit doppelt soviel Wasser wie Uranylchlorid; das gleiche Verhältnis besteht bei den Verbindungen mit Benzophenon.

Auch äusserlich gleichen die Uransalzverbindungen des Benzophenons mehr den Hydraten, als den übrigen Ketonadditionsprodukten.

Acetophenon.

Urannitrat und Acetophenon.

2 Acetophenon - 1 Uranylnitrat. Beim Abdunsten einer Lösung von 2,4 g Keton und 5 g Nitrat schieden sich allmählich gelbgrüne Kristalle ab, deren Menge sich beim Reiben mit einem Glasstabe bedeutend vermehrte.

0,4822 g Subst. gaben 0,2124 g U_3O_8 = 37,41 % Uran.
0,4606 g „ „ 0,2042 g „ = 37,58 % „
0,4629 g Subst. brauchten 15,29 $^1/_{10}$ n H_2SO_4 = 4,62 % Stickstoff.
Berechnet für $(C_8H_8O)_2\,UO_2\,(NO_3)_2$:
Uran = 37,65 %; Stickstoff = 4,41 %.

Uranylchlorid und Acetophenon.

2 Acetophenon - 1 Uranylchlorid ist in Eisessig noch leichter löslich als die Nitratverbindung, zudem ist die geringe Kristallisationsfähigkeit der Componenten auch in dem Additionsprodukt wiederzufinden, weshalb die Isolierung einheitlicher Produkte erschwert ist. Aus Eisessiglösungen

der Componenten erhielt ich Verbindungen mit einem meist um 1% zu hohen Urangehalt.

Den theoretischen Urangehalt bekam ich bei der Darstellung des Additionsproduktes direkt aus den Componenten, ohne Lösungmittel. Ich erwärmte eine Mischung von 3 g Acetophenon und 2 g Uranylchlorid im Reagenzglase allmählich bis auf 110—115°. Es entwich Wasser, welches sich im kälteren Teil des Röhrchens niederschlug, und das Salz ging nach fortgesetzten Umrühren in Lösung. Ich erhielt die Temperatur bis zum Aufhören jeder Dampfentwickelung konstant und liess dann die Schmelze im Exsiccator ruhig erkalten. Nach Ablauf eines Tages hatte sich der Boden des Gefässes mit einer Schicht 4seitiger gelber Prismen bedeckt. Scharf abgesaugt und auf Ton abgetrocknet, besassen sie den folgenden Urangehalt:

0,2451 g Subst. gaben 0,1188 g U_3O_8 = 41,02% Uran.
Berechnet für $(C_8H_8O_2))\,UO_2Cl_2$ = 41,11% Uran.

Höhere Temperaturen sind bei der Darstellung zu vermeiden, da leicht unter Braunfärbung Zersetzung eintritt.

Die Kristalle riechen stark nach Acetophenon und nehmen langsam an Gewicht ab. Schon durch geringes Erhitzen wird der Zerfall sehr beschleunigt. Ein Präparat, das $1^1/_2$ Stunden auf Ton einer Temperatur von 43° ausgesetzt war, hatte bereits soviel Keton verloren, dass der Urangehalt um 11% gestiegen war.

0,1219 g Subst. gaben 0,0751 g = 52,26% Uran.

Das Produkt wird durch kaltes Wasser sofort unter Verflüssigung zersetzt. In Alkohol ist es leicht löslich.

2 Acetophenon-1 Uranylchlorid scheint mit Salzsäure keine Verbindung einzugehen. Mit Chlorwasserstoff gesättigte Eisessiglösungen der Componenten hinterliessen beim Verdunsten im Vacuum durch Zersetzungsprodukte dunkelgefärbte Kristalle, die beim schwachen Erhitzen keine Salzsäuredämpfe abgaben, sodass eine Addition wohl nicht stattgefunden hatte. — Eine Lösung von Uranylchlorid in

Acetophenon wurde durch gasförmige Salzsäure anfangs nicht verändert, mit der Zeit aber trat vollständige Verharzung ein.

Aceton.

Verbindungen konnte ich weder mit Urannitrat noch mit Chlorid erhalten.

Kristallwasserhaltiges Uranylnitrat lässt sich aus trockenem Aceton unverändert ohne Wasserverlust umkristallisieren. Aus der konzentrierten Lösung scheiden sich Kristalle ab, deren Form zwar von der gewöhnlichen des Uranylnitrates abweicht —, es sind gelbe, schiefauslöschende Stäbchen — sie erwiesen sich aber als nahezu frei von Aceton. Beim Stehen an der Luft ebenso wie unter Feuchtigkeitsabschluss hatten sie sich in einer Nacht in ein grünlich fluoreszierendes kristallinisches Pulver, die gewöhnliche Form des Nitrats, verwandelt.

0,4791 g Subst. gaben 0,2672 g U_3O_8 entspr. 47,31 % Uran.
0,5052 g „ „ 0,2837 g „ „ 47,63 % „
Berechnet für $UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$: Uran = 47,46 %.

Beim Verdunsten einer Eisessiglösung von Urannitrat und Aceton blieb ein hellgelbes Pulver von aromatischem Geruch zurück, dessen Aussehen sich nach abermaligem Lösen und Abdunsten nicht veränderte. Qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit von Uran, Essigsäure, Salpetersäure und Aceton.

Uranylchlorid, 2 mal mit der 50 fachen Menge Aceton im Exsiccator verdunstet, hinterlässt einen gelben Sirup mit nur geringen Ansätzen einer Kristallisation. Nach $1^1/_2$ Tagen hatte sich dieser in eine dunkelbraune, halbfeste Masse von eigenartigen, Methyloxyd und Phoron erinnernden Geruch verwandelt. Beim Übergiessen mit Wasser blieben ölige Produkte ungelöst zurück.

Diese Neigung zum Verharzen besitzen alle diejenigen Ketone, der Carbonyl mit Methyl benachbart ist.

Dimethylpyron.

Das Dimethylpyron wurde hauptsächlich seiner Wasserlöslichkeit wegen in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es sollte die prinzipielle Bildungsmöglichkeit von Uransalzadditionsprodukten aus wässriger Lösung, also direkter Ersatz von Wasser durch Keton dargetan werden. Dann hoffte ich, Additionsprodukte mit Uranylsulfat darstellen zu können, was wegen seiner Unlöslichkeit in Eisessig bei andern Ketonen nicht geglückt war. Schliesslich suchte ich aus Uranoxydhydrat und Dimethylpyron kristallisierte Verbindungen zu erhalten.

Die Konstitution des Dimethylpyrons weicht zwar von der der übrigen untersuchten Ketone beträchtlich ab, da aber seine Verbindungen mit Uranylchloryd und -nitrat von der gewöhnlichen Zusammensetzung nicht abweichen, so braucht man ihnen wohl keine Sonderstellung zuzuerteilen.

Uranylchlorid.

2 Dimethylpyron - 1 Uranylchlorid fällt aus Eisessiglösung, welche die Componenten in diesem Verhältnis enthalten, beim Erwärmen oder Reiben als feinkristallinischer Niederschlag, beim langsamen Verdunsten verdünnter Lösungen in bernsteingelben, nicht fluoreszierenden Prismen von monoklinem Aussehen.

0,5704 g Subst. gaben 0,2714 g U_3O_8 = 40,35 % Uran
0,2770 g „ „ 0,1349 g AgCl = 12,04 % Chlor
0,4512 g „ „ 0,2216 g „ = 12,12 % „

Berechnet für $(C_7H_8O_2)_2UO_2Cl_2$:
Uran = 40,46 %; Chlor = 12,04 %.

Sie ist vollkommen luftbeständig und im Wasser leicht löslich. Silbernitrat und Schwefelammonium fällen sofort alles Chlor bezw. Uran aus. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung scheiden sich gelbe kristallinische Krusten von nicht ganz einheitlicher Zusammensetzung aus (etwas zu wenig Uran), in denen aber alles Uranylchlorid an Dimethylpyron gebunden sein muss. Dass keine Mischung von Keton und

Uranylchlorid vorliegt, beweist die Luftbeständigkeit. Bei Gegenwart von freiem Uranylchlorid würde die Masse zerfliessen oder mindestens feucht werden.

0,1334 g Subst. gaben 0,0625 g U_3O_8 = 39,74 % Uran.

2 Dimethylpyron-1 Uranylchlorid-2 Chlorwasserstoff scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in eine übersättigte Eisessiglösung der vorigen Verbindung ab. Die Kristalle sind etwas heller gefärbt und ebenfalls von grosser Beständigkeit. Erst nach tagelangem Stehen an der Luft zeigten sie oberflächliche Verwitterungserscheinungen.

0,3705 g Subst. brauchten 29,64 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$
— 7,25 ccm „ n Rhodan
= 22,39 ccm $^1/_{10}$ n $AgNO_3$ = 21,42 % Chlor.
Berechnet für $(C_7H_8O_2)_2\,UO_2Cl_2\,2\,HCl$ = 21,43 % Chlor.

Uranylnitrat

gibt eine Verbindung der Zusammensetzung 2 Dimethylpyron-1 Urannitrat, welche durch Umkristallisieren aus Eisessig in dünnen, beiderseits zugespitzten Prismen erhalten wird. Beim trocknen Erhitzen verpufft sie meist nach vorherigem Erweichen.

0,2380 g Subst. gaben 0,1061 g U_3O_8 = 37,81 % Uran.
Berechnet für $(C_7H_8O_2)_2\,UO_2(NO_3)_2$: Uran = 37,18 %.

Uranylsulfat.

Konzentrierte wässrige Lösungen von Dimethylpyron und Uranylsulfat scheiden auch nach langem Stehen kein Additionsprodukt aus. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich fast reines Keton ab.

Dampft man Lösungen, die Uransalz und Keton im Verhältnis 1 : 2 enthalten, auf dem Wasserbade ein, so bildet sich bei hinreichender Konzentration ein amorpher gelber Niederschlag, dessen SO_4-Gehalt ungefähr einem Verhältnis von 3 Keton auf 1 Uran entsprechen würde.

0,2167 g Subst. gaben 0,0939 g $BaSO_4$ = 17,84 % SO_4.

(Das bei Gegenwart von Uranylsalzen in salzsaurer Lösung gefällte Baryumsulfat ist stets durch etwas Uran verunreinigt und ist nach dem Glühen mit gelben Punkten durchsetzt. Indessen sind die mitgerissenen Uranmengen bei tropfenweiser Fällung mit Chlorbaryum in der Siedehitze nur äusserst gering, sodass sie vernachlässigt werden können. Vermieden werden kann diese Verunreinigung des Baryumsulfats, wenn man verfährt, wie Küster[1]) zur Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen angibt.)

Als ich statt Wasser 30 %ige Essigsäure als Lösungsmittel verwandte, und im übrigen wie das vorige Mal verfuhr, erhielt ich wieder ein amorphes, hellgelbes Produkt, dessen Uran und Schwefelsäuregehalt auch hier mit keiner Formel in Einklang zu bringen war. Es war, wie das vorige, kristallwasserfrei.

Zu 2,5 g Keton in 15 ccm Eisessig gab ich 4 g in wenig Wasser gelöstes Uranylsulfat 3-hydrat (M. V. 3 : 1). Die klarbleibende Lösung liess beim Reiben einen dicken, kristallinischen Niederschlag fallen, der abgesaugt und mit starker Essigsäure gewaschen wurde. Waschwasser und Filtrat dampfte ich auf das halbe Volumen ein und analysierte die ausgeschiedenen Kristallnadeln (b). Den ersten Niederschlag, der keinen einheitlichen Eindruck machte, löste ich in wenig Wasser und versetzte ihn mit dem 10 fachen Volumen Eisessig. Über Nacht schied sich eine geringe Menge feiner Nadeln ab (a). Auch hier verdampfte ich das Filtrat auf das halbe Volumen und analysierte den kristallinischen Niederschlag (c).

Analysen:

a) 0,2339 g Subst. gaben 0,1048 g $BaSO_4$ = 18,49 % SO_4
0,2339 g „ „ 0,1313 g U_3O_8 = 47,61 % U
b) 0,2863 g „ „ 0,1265 g $BaSO_4$ = 18,18 % SO_4
0,2863 g „ „ 0,1587 g U_3O_8 = 47,02 % U
c) 0,2724 g „ „ 0,1379 g $BaSO_4$ = 20,81 % SO_4
0,2724 g „ „ 0,1660 g U_3O_8 = 51,69 % U

1) Z. anorg. Ch. 19. 97.

Berechnet für $(C_7H_8O_2)_2\,UO_2SO_4$:
Uran = 38,81 %; SO_4 = 15,63 %.
Berechnet für $(C_7H_8O_2)\,UO_2SO_4$:
Uran = 48,63 %; SO_4 = 19,57 %.

Die Werte für Uran und Schwefelsäure liegen in der Nähe des von dem Verhältnis 1 : 1 geforderten.

Dass tatsächlich eine chemische Verbindung von Uransulfat mit Dimethylpyron vorliegt, zeigt die mikroskopische Untersuchung, durch welche keine der Komponenten in freiem Zustande nachgewiesen werden konnte. Auch hätte sich dann wahrscheinlich Kristallwasser nachweisen lassen. Blosse Mischkristalle sind bei der verschiedenen Form der Komponenten wohl ausgeschlossen. Dagegen sind wahrscheinlich Mischkristalle verschieden zusammengesetzter Uransulfat-Dimethylpyronverbindungen anzunehmen. Dass solche Mischkrystalle verschiedener Uransalz-Ketonverbindungen existieren können, ist an anderer Stelle (S. 37) wahrscheinlich gemacht. Hier dürften die Verbindungen 2 Dimethylpyron 1 Uranylsulfat und 1 Dimethylpyron-1 Uranylsulfat vorliegen.

Die Zusammensetzung ist weniger von der Menge der angewandten Komponenten, als vielmehr von dem Verhältnis Wasser: Eisessig in dem Lösungsmittel abhängig. Vorwalten des Wassers bedingt ketonreichere, Vorwalten des Eisessigs uranreichere Produkte.

Eine Lösung von 2 g Dimethylpyron in 200 ccm Eisessig liess auf Zusatz weniger Kubikcentimeter konzentrierter wässriger Uranylsulfatlösung augenblicklich einen zusammenbackenden gelben Niederschlag fallen, der fast ausschliesslich aus Uranylsulfat bestand.

Festes Uransulfat wirkt auf Dimethylpyroneisessiglösung ebenso wenig ein wie auf Lösungen anderer Ketone in Eisessig.

Uranyloxydhydrat und Dimethylpyron.

Durch Zusatz von verdünnter Kalilauge zu wässrigen Lösungen von Dimethylpyron und Uranylsalzen versuchte ich, Verbindungen von Keton und Uransäure zu erhalten.

Die entstandenen, tiefgelben flockigen Produkte erwiesen sich aber nach sorgfältigen Waschen als ketonfrei. Ebenso auch die beim Erwärmen mit Ammoniumcarbonat sich ausscheidenden gelben Kristalle.

Alkohol.

Uranylnitrat-2 Alkohol.

Die Löslichkeit des Uranylnitrats in Alkohol ist lange bekannt, eine Verbindung beider ist aber noch nicht beschrieben. Ich erhielt eine solche beim Verdunsten einer Lösung von Uranylnitrat 6-hydrat in viel kaltem Alkohol unter Abhaltung von Feuchtigkeit. Bei genügender Konzentration entstanden hellgelbe, anisotrope Blättchen, die zum Unterschied von dem Hydrat nicht fluoreszierten. Ihren Alkohol halten sie nicht sehr fest, und auch sonst sind sie leicht zersetzlich. Selbst frisch kristallisierte Präparate enthielten stets Acetaldehyd und salpetrige Säure, deren Bildung besonders durch das Sonnenlicht begünstigt wurde. Gewichtskonstanz ist nicht zu erreichen. Der Luft ausgesetzt, zerfliessen die Kristalle anfangs, gehen aber bald in das feste Hexahydrat über.

0,5673 g = 0,3210 g U_3O_8 = 47,99 % Uran (Präp. 6 Stund. Exsicc.)
0,2654 g = 0,1527 g „ = 49,38 % „ ($1^1/_2$ Tag Exsicc.) stark verwittert
0,5483 g = 0,3159 g „ = 48,87 % „ ($1^1/_2$ Tag Exsicc.) stark verwittert.

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2\,2\,C_2H_6O$: Uran = 46,82 %.

Ebenso stellte ich die Alkoholverbindung des Uranylchlorids dar; aus der zum Sirup verdunsteten Lösung schoss sie in spitzen Prismen an, deren Farbe, wie auch sonst immer, dunkler als die der entsprechenden Nitratverbindung war. Sie ist leicht entzündlich, wie auch die vorige, und brennt mit grüngesäumter Flamme, dichte Salzsäurenebel ausstossend. An der Luft zerfliesst sie rasch.

0,2975 g Subst. = 0,1913 g U_3O_8 = 54,54 % Uran
0,3310 g „ = 0,2182 g AgCl = 16,30 % Chlor.
Berechnet für $UO_2Cl_2 2C_2H_6O$:
Uran = 55,01 %; Chlor = 16,39 %.

Äther.

Eine Verbindung von 1 Uranylchlorid und 2 Äther erhielt Regelsberger[1]) aus wasserfreiem Uranylchlorid und absolutem Äther. Die gleichen warzenförmig gruppierten, überaus zerfliesslichen Nadeln erhielt ich durch 2maliges Umkristallisieren des Hydrats aus absolutem Äther. Unter dem Mikroskop zeigten sie sich als schmale in der Längsrichtung auslöschende Blättchen. Der Urangehalt stimmt mit dem von Regelsberger gefundenen überein.

0,3108 g = 0,1794 g U_3O_8 = 48,97 % (1 Stunde auf Ton über Chlorcalc.)
Berechnet für $UO_2Cl_2(C_4H_{10}O)_2$: Uran = 48,72 %.

Aus Uranylbromidhydrat und Äther erhielt ich ähnliche, dunkler gefärbte Blättchen.

Die in den Lösungen beider Salze bei einem bestimmten Wassergehalt auftretenden, fast weissen, flockigen Niederschläge entstanden in einer zur Untersuchung nicht hinreichenden Menge.

Uranylnitrat-2 Äther

kristallisiert aus ätherischer Lösung des Hydrats in hellgelben, rhombischen Täfelchen. Sie verwittern sehr rasch, selbst im geschlossenen Rohr; an der Luft gehen sie, ohne feucht zu werden, in das Hydrat über.

0,6317 g = 0,3225 g U_3O_8 = 43,31 % Uran (5 Min auf Ton über Chlorcalc.)
Berechnet für $UO_2(NO_3)_2(C_4H_{10}O)_2$: Uran = 43,96 %.

1) A. 227. 124.

III. Einwirkung des Sonnenlichts auf Ameisensäure und auf Ketone, bei Gegenwart von Uransalzen.

Dass Uranylsalze in ätherischer, äthyl- und methylalkoholischer Lösung durch Einwirkung des Sonnenlichts in Uranoverbindungen übergehen, unter gleichzeitiger Oxydation des Lösungsmittels, ist eine längst bekannte Tatsache. Die gleiche Eigenschaft findet sich bei Ferri- und anderen Salzen wieder. — Solchen Vorgängen liegt die allgemeine Formel zugrunde:

$$UO_3 \longrightarrow UO_2 + O \qquad 1)$$

Niepce und Corvisart[1]) sowie Seekamp[2]) beobachteten die auffallende Zersetzung von Oxalaten und Oxalsäure in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, welche bei Gegenwart von Uranylsalzen stattfindet. Letzterer fand später[3]) den unter gleichen Bedingungen stattfindenden Zerfall der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure in Kohlendioxyd und Propion- resp. Buttersäure. Wisbar[4]) und Fay[5]) setzten die Untersuchungen fort. Fay insbesondere fand, dass auch Monocarbonsäuren zersetzt werden. Er erhielt aus Propionsäure Kohlendioxyd und Äthan. Diese Reaktionen verlaufen nach dem allgemeinen Schema

$$R \cdot COOH \longrightarrow R \cdot H + CO_2 \qquad 2)$$

1) A. 113 S. 114.
2) A. 122 S. 113.
3) A. 133 S. 253.
4) A. 264 S. 232.
5) Am. chem. Journ. 18 S. 269.

Da die Endprodukte bei dieser Reaktion quantitativ die gleiche Zusammensetzung haben, wie das Ausgangsmaterial, so ist die Wirkung des Uransalzes jedenfalls eine katalytische und von der oben erwähnten Oxydationswirkung wohl zu unterscheiden. Fay hat nachgewiesen, dass eine kleine Menge Uransalz eine beliebige Menge Oxalsäure zu zersetzen imstande ist. Aber alle diese Reaktionen sind stets vom im Sinne der Gleichung 1 verlaufenden Vorgängen begleitet; es erscheint nicht ausgeschlossen, sie durch nebeneinander herlaufende Oxydationen und Reduktionen zu erklären.

Ob andererseits bei den bekannten Oxydationsreaktionen nach 1 nicht auch katalytische Nebenwirkungen auftreten, ist noch nicht untersucht. Meine Beobachtungen beim ameisensauren Uranyl scheinen mir allerdings dafür zu sprechen.

Uranylformiat

ist bereits in trockenem, festem Zustand überaus lichtempfindlich. Schon im diffusen Tageslichte wird es grün, im hellen Sonnenlicht wird es fast schwarz. Merkwürdigerweise scheint sich dabei kein Gas zu bilden. Als ich ein auf einer Seite kapillar ausgezogenes Gläschen, welches eine Probe Uranylformiat enthielt, nach längerer Belichtung unter Wasser öffnete, konnte ich einen Überdruck nicht wahrnehmen.

Wässrige Lösungen von Uranylformiat scheiden in heller Sommersonne fast augenblicklich einen gelblichen, bald grauviolett werdenden Niederschlag ab, ebenfalls ohne merkliche Gasentwicklung; eine Tatsache, die wohl in dem verschiedenen Säurebindungsvermögen der Uranyl- und Uranosalze ihre Erklärung findet. Die niedrige Oxydationsstufe hat beim Uran ein höheres Säurebindungsvermögen als die höhere, es herrscht also das entgegengesetzte Verhältnis wie bei fast allen anderen Salzen. Tritt nun eine auch nur geringfügige Reduktion ein, so bilden sich unlösliche basische Urano-Uranylsalze, das Uran verschwindet aus der Lösung und die

Reaktion kommt zum Stillstand. Dass der Niederschlag tatsächlich viel unverändertes Uranylsalz enthält, beweist die gelbe Farbe seiner Lösung in Salzsäure. Uranosalzlösungen sind dunkelgrün.

Uransalzlösungen mit überschüssiger Ameisensäure geben dagegen bei der Belichtung eine kräftige Gasentwicklung, und zwar Uranformiat — ebenso wie Nitratlösungen. Durch die überschüssige Säure wird die Bildung des basischen Salzes verhindert. Es liess sich, bei der leichten Oxydierbarkeit der Ameisensäure, ein glatter Reaktionsverlauf nach 1 erwarten.

$$HCO_2H + UO_3 = H_2O + CO_2 + UO_2.$$

Diesen Reaktionsverlauf hat Benrath[1]) bei Einwirkung von Eisensalzen auf Ameisensäure unter dem Einfluss des Sonnenlichtes festgestellt

$$HCO_2H + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + CO_2 + 2\,HCl$$

Diese Reaktion fand aber bei Gegenwart von Uransalzen nur teilweise statt. Das entwickelte Gas war durch Kalilauge nicht vollständig absorbierbar, sondern ungefähr $^1/_8$ seines Gesamtvolumens blieb zurück. Dieser Rückstand brannte mit bläulicher Flamme und bestand wahrscheinlich aus Kohlenoxyd, vielleicht gemischt mit Wasserstoff. Eine genaue Untersuchung konnte seiner geringen Menge wegen noch nicht ausgeführt werden. Das Kohlenoxyd wäre dann vielleicht aus intermediär durch Oxydation gebildeter Oxalsäure entstanden

$$2\,HCO_2H + UO_3 = UO_2 + H_2O + \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\;\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CO_2 \\ CO \end{matrix} + H_2O$$

Wasserstoff wäre in Analogie mit Propionsäure und Essigsäure zu erwarten, welche Äthan und Methan liefern.

---

1) J. pr. Ch. II. 72. 220 (1905).

Ketone.

Die durch Uranylsalze vermittelte Wirkung des Sonnenlichts ist nicht auf organische Säuren beschränkt. Sie äussert sich auch gewissen aromatischen, ungesättigten Ketonen gegenüber. Die Art der Einwirkung, ebenso wie die entstandenen Produkte, sind zurzeit noch unaufgeklärt; es scheinen sich teils durch katalytische, teils oxydative Wirkung des Uransalzes hochmolekulare Körper zu bilden.

Ich bemerkte und verfolgte diese Einwirkung zumeist bei dem 2 Dibenzalaceton-1-Uranylchlorid-2 Essigsäure. Dem Tageslicht ausgesetzte Präparate fingen schon nach kurzer Zeit an auszubleichen, während sie im Dunkeln ihre Farbe unverändert beibehielten. Die ausgeblichenen Präparate regenerierten auch bei Lichtabschluss ihre ursprüngliche Farbe nicht mehr, es handelt sich also nicht um Phototropieerscheinungen. Im hellen Sonnenlicht ist die Zersetzung bereits nach wenigen Minuten zu sehen, besonders deutlich unter dem Mikroskop. Ein in dünner Schicht ausgebreitetes Präparat gerät in lebhafte Bewegung, die grossen Tafeln zerspringen und werden zur Seite geschleudert. Die Kristalle werden undurchsichtig, indem sie sich mit kleinen Rissen durchsetzen, und allmählich hört die Bewegung auf.

Das nämliche Verhalten, wenn auch nicht so deutlich, zeigt auch die essigfreie Verbindung. Ich konnte einige Zersetzungsprodukte isolieren.

Belichtung von 2 Dibenzalaceton 1 Uranylchlorid 2 Essigsäure ohne Lösungsmittel.

Feingepulvertes Additionsprodukt wurde zwischen 2 grossen, gut aufeinanderpassenden Uhrgläsern ausgebreitet und 8 Tage lang, bei mehrmaligem täglichen Durchmischen, der Sommersonne ausgesetzt, wobei intensiver Geruch nach Essigsäure auftrat. Nach acht Tagen hatte sich das Präparat in eine schmutzig weisslich gelbe Masse verwandelt, die noch teilweise unzersetztes Additionsprodukt enthielt.

Nach wiederholtem Auskochen desselben mit Eisessig hinterblieben schliesslich fast weisse Blättchen, frei von Uran und Halogen, in allen organischen Mitteln unlöslich. Einen Schmelzpunkt konnte ich nicht ermitteln. Auf dem Platinlöffel erhitzt, verkohlte der Körper, ohne vorher zu schmelzen.

Aus den vereinigten Essigsäureauszügen fielen durch Wasserzusatz harzige Massen, die in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurden; durch wiederholtes Umkristallisieren liessen sich undeutliche weisse Kristallkörner gewinnen, die bei ca. 174° unscharf unter Dunkelfärbung schmolzen.

Belichtung einer Lösung von 2 Dibenzalaceton-1 Uranylchlorid-2 Essigsäure in Eisessig.

Rascher und vollständiger, allerdings auch unter Bildung anderer Produkte, geht die Zersetzung bei Gegenwart von Eisessig in Lösung oder Suspension vor sich. Ich verwandte teils Suspensionen des fertig gebildeten Additionsproduktes oder frisch vereinigte Lösungen der Komponenten. Bei frisch vereinigten Lösungen der Komponenten geht im direkten Sonnenlicht gleichzeitig eine Ausscheidung des Additionsproduktes und seiner weissen Zersetzungsprodukte vor sich. Durch gelindes Erwärmen wird der Vorgang beschleunigt, allerdings auch das Entstehen harziger Nebenprodukte gefördert. Mitunter färbt sich die Lösung so dunkel, dass eine weitere Einwirkung des Lichtes nicht mehr stattfindet.

Die ausgeschiedenen Produkte wurden abfiltriert und mit Eisessig gekocht. Bis auf einen ganz geringen Rückstand ging alles in Lösung. Aus dieser filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten in weissen Nadeln ein Zersetzungsprodukt ab. Es war, wie alle anderen isolierten Produkte, frei von Halogen und von Uran, eine Verbindung der Art B entstand hier so wenig wie auf andere Weise. Der Körper war bei ca. 245° vollständig zu einer gelben Flüssig-

keit geschmolzen, die nach längerem Erhitzen schliesslich nicht mehr erstarrte. In Alkohol und Äther, Säuren und Alkalien ist der Körper unlöslich, in Chloroform leicht öslich. In Chloroformlösung entfärbt er im Gegensatz zul Dibenzalaceton Bromlösung erst nach längerem Stehen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die beim Erwärmen der Lösung in rot umschlägt. Aus 5 g Dibenzalaceton, 2 g Uranylchloridhydrat und 100 ccm Eisessig wurden etwa 2,8 g Rohausbeute gewonnen. Die Elementaranalyse führt zu der wahrscheinlichsten Formel $(C_{14}H_{12}O)_x$. Der Körper verbrennt ziemlich schwer.

1. 0,2112 g Subst. = 0,1112 g H_2O = 5,89 % Wasserstoff
   0,2122 g „ = 0,6657 g CO_2 = 85,96 % Kohlenstoff
2. 0,1402 g „ = 0,0779 g H_2O = 6,22 % Wasserstoff
   0,1402 g „ = 0,4283 g CO_2 = 85,27 % Kohlenstoff
3. 0,1529 g „ = 0,0845 g H_2O = 6,18 % Wasserstoff
   0,1529 g „ = 0,4798 g CO_2 = 85,56 % Kohlenstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O$: Kohlenstoff = 85,7 %; Wasserstoff = 6,12 %.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde der Körper in Naphtalin gelöst und die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Als Molekulargewicht wurde in 2 Versuchen 419 und 429 gefunden. Berechnet für $(C_{14}H_{12}O)_2 = 392$.

Einen zweiten, niedriger schmelzenden Körper erhielt ich durch Fällen der Eisessigfiltrate mit Wasser. Die abgeschiedenen harzigen Produkte schmolzen nach Entfärben und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ungefähr bei 174°, also wie der zweite, auf trockenem Wege erhaltene Körper. Durch langsames Abkühlen seiner Lösung in Tetrakohlenstoff erhielt ich ihn in langen weissen Nadeln. Sein Schmelzpunkt war auf 183° gestiegen. Von der vorigen Verbindung unterscheidet sich diese vorzugsweise durch ihre grössere Löslichkeit in den meisten organischen Mitteln, gleicht ihr aber im Verhalten gegen verdünnte Säuren und Alkalien, gegen konzentrierte Schwefelsäure und Brom.

Das quantitative Verhältnis der entstehenden Versuche ist von dem Verhältnis der angewandten Uran- und Ketonmengen abhängig.

I. 3 g Keton, 5 g Uranylchlorid-3-Hydrat (Mol.-Verh. 1 : 1) in 100 ccm Eisessig ergaben

2,3 g Körper 245° }
0,1 „ „ 183° } (Rohprodukte).

II. 3 g Keton, 2,5 g Uranylchlorid-3-Hydrat (Mol.-Verh 2 : 1) in 100 ccm Eisessig gaben

1,9 g Körper 245°
0,4 „ „ 183°.

III. 3 g Keton, 1,2 g Uranylchlorid-3-Hydrat (Mol.-Verh. 4 : 1) in 100 ccm Eisessig gaben

1,7 g Körper 245°
(Körper 183° nicht gewogen).

Die Belichtungszeit betrug bei heller Maisonne 1—2 Tage.

Die gleichen Zersetzungsprodukte entstehen aus Dibenzalaceton und Uranylbromid, oder 2 Dibenzalaceton-1 Uranylbromid-2 Essigsäure.

Daraufhin versuchte ich festzustellen, ob die Insolation uranfreier Dibenzalacetonlösungen ähnliche oder gleiche Verbindungen lieferte, ob also die Gegenwart von Uransalzen nur die blosse Beschleunigung einer ohne dasselbe langsamer verlaufenden Reaktion veranlasste. Ebenso versuchte ich das Uran durch andere Substanzen zu ersetzen. Indessen konnte ich nie zu den oben angeführten Produkten gelangen.

Eine heissgesättigte Dibenzalaceton-Eisessiglösung, die beim Abkühlen infolge massenhafter Ketonabscheidung fast gestand, wurde nach mehrtägiger Belichtung fast völlig flüssig. Nach 3 Wochen hatten sich an den Gefässwänden weisse körnige Massen abgesetzt. In Äther waren sie fast völlig löslich, doch enthielten sie harzige Verunreinigungen, die sich auch durch mehrmalige Behandlung mit Tierkohle nicht entfernen liessen. Aus Methylalkohol erhielt ich weisse Krusten, doch machte das Produkt keinen einheitlichen Ein-

druck. Es schmolz ungefähr bei 125—130°.[1]) — Die Mutterlauge hinterliess beim Verdunsten eine braune Schmiere.

Ich belichtete ausserdem noch Dibenzalaceton-Eisessiglösungen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jod, sowie Benzollösungen mit dem letzten. In allen Fällen konnte ich aber ausser unverändertem Keton keine kristallisierbaren Körper erhalten. —

Es handelt sich also um eine spezifische Uranwirkung. Da bei allen diesen Reaktionen das Uransalz scheinbar nicht verändert wird, somit wohl eine rein katalytische Wirkung desselben vorliegt, so liess sich erwarten, dass die Belichtung einer Dibenzalacetonlösung bei Gegenwart einer kleinen Menge Uranylchlorid zu den oben erwähnten Produkten führen würde, dass die Umwandlung nur eine längere Zeit gebrauchen würde. Diese Erwartung wurde indessen nicht bestätigt. Aus 0,05 g Uranylchlorid und 2 g Keton in 25 ccm Eisessig bildete sich ein schmutzig graugelber Niederschlag, der grösstenteils alkohollöslich nur sehr wenig hochschmelzendes Produkt enthielt. Die Hauptmasse schmolz nach dem Umkristallisieren bei 125—130°, war also vermutlich ähnlicher Beschaffenheit wie bei dem Versuch mit einer reinen Dibenzalaceton-Eisessiglösung ohne Zusatz.

Als ich andere Uransalze anwandte, erhielt ich mit Uranacetat, welches in Eisessig sehr schwer löslich ist und welches daher nur mit geringer Masse wirken kann, fast das gleiche Ergebnis wie bei dem vorigen Versuch. Urannitrat dagegen wirkte völlig abweichend; wahrscheinlich nicht katalytisch, sondern oxydativ.

Eine konzentrierte Lösung von 2 Dibenzalaceton - 1 Uranylnitrat - 2 Essigsäure erfordert eine wesentlich längere Belichtungsdauer, ca. 14 Tage, zur Zersetzung, als Lösungen

---

1) Ciamician und Silber, B. 42, 1389 (1909) belichteten einen Sommer hindurch eine alkoholische Dibenzalacetonlösung und isolierten ein fasst weisses, bei 125—135° schmeizendes Pulver von der Zusammensetzung $(C_{17}H_{15}O)_2$, welches vielleicht mit dem obigen identisch ist.

des Chlorids oder Bromids. Mit dem sich allmählich abscheidenden Umwandlungsprodukt des Ketons scheiden sich aber, besonders bei längerem Stehen, Kristalle von saurem essigsaurem Uranyl ab, welches nur nach Verschwinden der Salpetersäure entstehen kann. In der Flüssigkeit lässt sich salpetrige Säure nachweisen. — Das Zersetzungsprodukt des Ketons löst sich leicht auf in Chloroform und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Aus kochendem Alkohol kristallisiert es in silberglänzenden Blättchen und schmilzt dann bei 137°. Es hat weder saure noch alkalische Natur ist frei, von Uran und Stickstoff, und entfärbt Bromlösung nur langsam. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es in der Kälte leuchtend gelb, bei gelindem Erwärmen schon schlägt die Farbe in reines Rot um.

Aus der Mutterlauge konnte ich kristallierte Produkte nicht mehr abscheiden. Überlange Belichtungszeit führt zu weitergehenden Zersetzungen. Uranylnitrat-Dibenzalacetonlösungen von verschiedener Zusammensetzung enthielten nach 10 wöchentlicher Belichtung nur harzige Produkte. Die Isolierung des Körpers 137° gelang nicht mehr.

Der Reaktionsverlauf ist von dem Lösungsmittel abhängig, wie Versuche in Äther und Alkohol bewiesen.

3 g Keton, 2,5 Uranylchlorid-3 Hydrat wurden in je 100 ccm Äther gelöst und die Lösungen vereinigt. Eine mehrstündige Belichtung bewirkte keine Veränderung des ausgeschiedenen gelben Additionsproduktes. Nach einem Tage war die überstehende Lösung grün geworden und enthielt eine weissliche Suspension. Acetaldehyd war durch den Geruch deutlich wahrzunehmen. Nach 14 Tagen hatte sich an den Gefässwänden ein lackartiger Überzug angesetzt. Nach 10 Wochen war fast aller Äther verdunstet unter Hinterlassung einer grünschwarzen, zähen, nach Essigester riechenden Schmiere. Eine Reinigung derselben gelang nicht.

Bei Anwendung von 150 ccm Alkohol als Lösungsmittel und der obigen Menge Uran und Keton hatte nach 14 Tagen die dunkegrün gewordene Flüssigkeit einen dicken

Niederschlag abgesetzt und roch stark nach Acetaldehyd. Nach insgesamt 10 wöchentlicher Belichtung wurde der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Äther ausgekocht, wobei, bis auf basiches Uranosalz, alles in Lösung ging. Durch 5 maliges Fällen der Lösung mit Petroläther und Wiederauflösen des Niederschlages gewann ich schliesslich gelbliche Flocken, die sich zwischen 160° und 180° zersetzten, ohne zu schmelzen.

2 Benzalacetophenon-1 Uranylchlorid

wird unter Dunkelfärbung nur langsam und unvollständig durch Licht zersetzt. Beim Benzalacetophenon-1 Urannitrat scheint Oxydation des Ketons stattzufinden. Schwerlösliche Produkte bilden sich in beiden Fällen nicht.

Das dem Dibenzalaceton entsprechende cyklische Keton, das Dibenzaladipinketon, ist ebenfalls lichtempfindlich. Die ziegelroten Kristalle von 2 Dibenzalcyklopentanon- 1 Uranylchlorid in Eisessig suspendiert, verwandeln sich bei der Insolation in eine schwachgefärbte, kristallinische Substanz, die in Chloroform leicht löslich ist und durch mehrfaches Umkristallisieren in farblosen, spitzen Prismen erhalten wurde. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, färbte sie sich orangegelb. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 248°.

Urannitrat wirkt oxydierend auf eine Eisessiglösung des Ketons, wie aus dem Entstehen des sauren Uranylacetats und salpetriger Säure geschlossen werden konnte. Eine einheitliche Verbindung konnte ich aus den harzigen Massen, welche auf Zusatz von Wasser ausfallen, nicht isolieren. Bei den anderen dargestellten Additionsprodukten habe ich eine nennenswerte Lichtempfindlichkeit nicht wahrgenommen. 2 Anisalacetophenon-1 Uranylchlorid-2 Essigsäure, unter Eisessig aufbewahrt, zeigte nach wochenlanger Belichtung eine geringe Aufhellung der Farbe.

Bemerkenswert ist, dass die Lichtempfindlichkeit des Dibenzalacetons nach Absättigung seiner Doppelbindungen durch Brom völlig verschwunden ist. Eine Suspension von Dibenzalacetontetrabromid in Eisessig bei Gegenwart von Uranylchlorid hatte sich nach ca. 1 jahrlanger Belichtung nicht verändert. Der abfiltrierte und ausgewaschene weisse Körper zeigte den unveränderten Schmelzpunkt des Dibenzalacetontetrabromids (205—207°, unter Zersetzung).

IV. Salze des Uranyls mit organischen Säuren.

Die nachstehend verzeichneten Salze des Uranyls mit verschiedenen organischen Säuren hatte ich zum Zweck einer elektrometrischen Untersuchung ihrer a-Strahlung dargestellt, welche bei vielen Uranverbindungen ihrem Urangehalt nicht genau proportional ist. Es würde dies einen Widerspruch mit dem Grundgesetz der Radioaktivität bedeuten, nach welchem dies eine, durch chemische Einflüsse nicht veränderliche, einfache Eigenschaft der Atome ist. Inzwischen hat Herbert Mc. Coy[1]) diese Abweichungen auf die verschiedene Absorption der a-Strahlung innerhalb der Substanz zurückgeführt, und gemeinsam mit Henry M. Goettsch[2]) bei einer Anzahl von Uransalzen festgestellt, dass den einzelnen Elementen der Verbindung bestimmte Absorptionskoeffizienten zukommen, und dass die Absorption von der Summe der Elemente abhängig ist.

Ich beschränkte mich daher auf einen Vergleich der b-Strahlung auf photographischem Wege. Diese erwies sich bei den untersuchten Salzen als gleich. Es wurden verglichen auf gleichen Urangehalt reduzierte Mengen von buttersauren, crotonsaurem und salpetersaurem Uranyl. Ein Einfluss der Kohlenstoffdoppelbindungen ist nicht bemerkbar.

1. Ameisensaures Uranyl.

Darstellung: Durch Lösen von Urantrioxydhydrat in wässriger Ameisensäure und Eindampfen bis zur beginnen-

1) Jour. Am. chem. soc. 27, 391—403.
2) Jour. Am. chem. soc. 28, 1555—60.

den Kristallisation. — Gelbe, trapezförmige Kristalle, die ihr Kristallwasser bei 120° noch nicht vollständig verlieren. In kaltem Wasser mässig löslich, durch kochendes Wasser teilweise hydrolysiert. Ist in festem Zustand wie in Lösung äusserst lichtempfindlich.

0,2282 g Subst. = 0,1686 g U_3O_8 = 62,67 % Uran
1,0007 g „ = 0,7463 g „ = 63,28 %.
Berechnet für $UO_2(CO2H)_2 + 1\,H_2O$: Uran = 63,01 %.

2. Propionsaures Uranyl.

Darstellung wie bei 1.

0,2010 g Subst. gaben 0,1354 g U_3O_8 = 57,11 % Uran.
Berechnet für $UO_2(C_2H_5CO_2)_2$: Uran = 57,27 %.

3. n-Buttersaures Uranyl.

Darstellung wie bei 1.

Lufttrocken: 0,5110 g Subst. gaben 0,2996 g U_3O_8 = 49,40 % Uran.
0,5110 g „ verlieren bei 110° 0,0388 g = 7,65 % Wasser.
Exsiccatortrocken: 0,5015 g Subst. gaben 0,3173 g U_3O_8 = 53,67 % Uran.
Wasserbadtrocken: 0,5212 g Subst. gaben 0,3310 g = 53,87 % Wasser.
Berechnet für $UO_2(C_3H_7CO_2)_2 + 2\,H_2O$: Uran = 49,64 %; Wasser = 7,51 %,
für $UO_2(C_3H_7CO_2)_2$: Uran = 53,56 %.

Wasserhaltig, dunkelgelbe Kristalle, wasserfrei, hellgelbes Pulver. In kaltem Wasser leicht löslich, durch kochendes zersetzt.

4. iso-Buttersaures Uranyl.

Darstellung wie 1. Unterscheidet sich von dem normalen Salz durch seine Kristallform.

Lufttrocken: 0,5851 g = 0,3441 g U_3O_5 = 49,87 g Uran.
0,5851 g verlieren bei 103° 0,0428 g = 7,31 % Wasser.
Wasserbadtrocken: 0,4683 g = 0,2972 g U_3O_8 53,67 % Uran.
Berechnet für $UO_2(C_3H_7CO_2)_2 + 2\,H_2O$: Uran = 49,64 %; Wasser = 7,51 %,
für $UO_2(C_3H_7CO_2)_2$: Uran = 53,65 %.

5. Crotonsaures Uranyl.

Darstellung: Das Salz bildet sich beim Vermischen wässriger äquivalenter Lösungen von Crotonsäure und Urannitrat. Anfangs entsteht ein Niederschlag, der sich nach Zusatz der berechneten Menge Uransalz wieder auflöst. Die Flüssigkeit bleibt, wenn sie vor äusseren Einflüssen geschützt ist, lange klar. Aber beim Erwärmen oder Reiben mit einem Glasstab beginnt sofort die massenhafte Abscheidung des hellgelben, feinkörnigen Salzes. In Alkohol und Äther ist es löslich; aus der alkoholischen Lösung wird es durch kaltes Wasser ausgefällt. In kochendem Wasser löst es sich ohne Zersetzung wenig, aber immerhin soviel, dass ein Umkristallisieren möglich ist.

Lufttrocken: 0,4201 g = 0,2974 g U_3O_8 = 50,06 % Uran
0,4201 g verlieren bei 105° 0,0318 g = 7,57 % Wasser.
Exsiccatortrocken: 0,3993 g = 0,2350 g U_3O_8 = 49,86 % U.
Berechnet für $UO_2(C_3H_5CO_2)_2 + 2\,H_2O$: Uran = 50,05 %; Wasser = 7,55 %.

6. Malonsaures Uranyl.

$UO_2CH_2(CO_2)_2 + 3\,H_2O$ (Fay. Am. chem. Journ. 18. 269). Es bildet sich beim Vereinigen starker Lösungen von Malonsäure und Urannitrat, vorteilhafter Uranacetat. Da die bei der Reaktion freiwerdende Säure das Salz teilweise löst, so empfiehlt sich die Anwendung von Natriummalonat. Gelbes, grünstichiges Pulver, in Wasser ziemlich wenig löslich.

7. Bernsteinsaures Uranyl.

Darstellung wie das Malonat. Wässrige Lösungen von Bernsteinsäure und Urannitrat geben erst nach tagelangem Stehen einen geringen Niederschlag; rascher und reichlicher auf Zusatz von Natriumacetat. Weisslich gelbes, in Wasser sehr schwer lösliches mikrokristallinisches Pulver.

0,4179 g = 0,2784 g U_3O_8 = 56,31 % Uran
0,4179 g = 0,2679 g UO_2 = 56,33 % „
0,3052 g = 0,1918 g „ = 56,10 % „
Berechnet für $UO_2(CH_2CO_2)_2 + 2\,H_2O$: Uran = 56,45 %.

8. Korksaures Uranyl.

0,1587 g = 0,1005 U_3O_8 = 53,69 % Uran.
Berechnet für $UO_2(C_8H_{12}O_4)$: Uran = 53,90 %.

9. Sebacylsaures Uranyl.

0,2629 g = 0,1548 g U_3O_8 = 49,94 % Uran.
Berechnet für $UO_2C_{10}H_{16}O_4$: Uran = 50,69 %.

Darstellung beider Salze aus den organischen Natriumsalzen und Urannitrat. In Wasser unlösliche, fast weisse Pulver.

10. Maleinsaures Uranyl.

Darstellung durch Lösen von Urantrioxydhydrat in wässriger Maleinsäure und Eindampfen auf dem Wasserbad.

0,3992 g = 0,2576 g U_3O_8 = 54,73 % Uran.
Berechnet für $UO_2C_4H_2O + 3H_2O$: Uran = 54,12 %.

11. Fumarsaures Uranyl.

Auf Zusatz von Urannitrat zu Lösungen von fumarsaurem Natrium oder Kalium scheiden sich augenblicklich schwerlösliche Doppelsalze ab, während maleinsaure Alkalien mit Uransalzen keine Niederschläge geben.

12. Zimmtsaures Uranyl.

Mit Soda neutralisierte Zimmtsäurelösungen lassen auf Zusatz von Urannitrat einen gequollenen Niederschlag fallen, der beim Erwärmen in der Flüssigkeit Wasser verliert und sich zu einem steinharten Klumpen zusammenballt, der nach dem Trocknen im Mörser gepulvert werden kann. Das Salz enthielt stets mehrere Prozente Alkali.

13. Hydrozimmtsaures Uranyl

scheidet sich beim Eindampfen von Lösungen des Uranoxyds in der Säure in amorphen gelben Krusten aus.

0,2055 g = 0,1008 g U_3O_8 = 42,55 % Uran.
Berechnet für $UO_2C_6H_5(CH_2CH_2CO_2)_2$: Uran = 41,96 %.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Halle ausgeführt und im Oktober 1908 abgeschlossen. Herrn Prof. Vorländer, auf dessen Anregung und mit dessen Unterstützung die Arbeit entstanden ist, spreche ich meinen ergebensten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 3. Juli 1883 wurde ich, Paul Praetorius, als Sohn des Universitätsprofessors Franz Praetorius in Breslau geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Johanneum in Breslau, dem Stadtgymnasium zu Halle und dem fürstlichen Gymnasium in Rudolstadt, welches ich im Herbst 1902 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich wandte mich dem Studium der Chemie zu, welches ich an der Universität Halle begann, auf der technischen Hochschule in Charlottenburg und dann wieder in Halle fortsetzte. Am 4. Juli 1905 bestand ich das Verbandsexamen, am 24. Juni das Rigorosum. Seit dem 1. September 1906 bin ich Assistent am chemischen Institut der Universität Halle.